



**ZnO (ÇİNKO OKSİT) NANOÇUBUK TEMELLİ GLUKOZ
BİYOSENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI**

Selin SARITAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Selin SARITAN

10/06/2024

ZnO (ÇİNKO OKSİT) NANOÇUBUK TEMELLİ GLUKOZ BİYOSENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Selin SARITAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2024

ÖZET

Nanoteknoloji nano boyutlu malzemelerin üretilmesi ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılması ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Nanoteknolojinin gelişimi ile birlikte biyosensörlerde nano boyutlu malzemeler kullanılmaya başlamıştır ve nanobiyosensörler geliştirilmiştir. Nanobiyosensörler küçük boyutları sayesinde daha önce ulaşılamayan verilere erişim sağlar ve bu sayede geçmişte mümkün olmayan uygulamalar gerçekleştirilebilir. Ayrıca nanobiyosensörler hastalıkları erken evrelerde tespit edebilir ve şeker hastalığı (*Diabetes mellitus*) gibi sürekli takip edilmesi gereken hastalıklarda kullanımı hayati öneme sahiptir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile cam alttaşlar üzerinde farklı döngülere sahip ZnO tohum katmanları oluşturulmuştur ve bunların üzerinde hidrotermal yöntem kullanılarak ZnO nanoçubuklar büyütülmüştür. Tohum katmanlarının ve ZnO nanoçubukların morfolojisi ve yapısal karakterizasyonu, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve x-ışını kırınım (XRD) teknikleri ile incelenmiştir. Ayrıca farklı biriktirme döngülerine sahip tohum katmanlarının ZnO nanoçubukların optik özellikleri üzerindeki etkisi UV-görünür spektrofotometre ve fotoluminesans (PL) ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Her tohum katmanında dislokasyon yoğunluğu, gerinim, kristalit boyutu ve optik bant aralığı gibi optik ve yapısal parametrelerdeki değişiklikler incelenmiştir. En yüksek optik bant aralığı ve kristalit boyutu sırasıyla 3,22 eV ve 63,6 nm olarak 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda elde edilmiştir. Ayrıca PL spektrumunda UV emisyon bölgesinin zayıf görünür emisyon bölgesine en büyük oranı 4 döngüye sahip ZnO nanoçubuklarda gözlenmiştir. ZnO nanoçubukların glukoz tespit özellikleri ise 4 döngüye sahip ZnO nanoçubuklar kullanılarak incelenmiştir ve glukoz konsantrasyonu 8 mM'dan 40 mM'a arttıkça ZnO nanoçubukların UV emisyon pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar, tohum katmanlarının biriktirme döngü sayılarının, büyüyen ZnO nanoçubukların morfolojisi, kristal kalitesi ve optik bant aralığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. ZnO nanoçubukların büyütülmesi için elde edilen sonuçlar ile daha iyi glukoz algılama yapabilecek nanoçubukların üretilbileceği ve glukoz biyosensörlerinde uygulanabileceği gösterilmiştir.

Bilim Kodu : 20309

Anahtar Kelimeler : Biyosensörler, glukoz, hidrotermal, nanoçubuklar, tohum katmanı döngüleri, çinko oksit

Sayfa Adedi : 102

Danışman : Doç. Dr. Feyza ÖKE ALTUNTAŞ

İkinci Danışman : Prof. Dr. Hakan ÇOLAK

INVESTIGATION OF ZnO (ZINC OXIDE) NANORODS BASED GLUCOSE

BIOSENSORS

(M. Sc. Thesis)

Selin SARITAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

Nanotechnology is a branch of science that deals with the production of nano sized materials and their use in various application areas. With the development of nanotechnology, nano sized materials began to be used in biosensors and nanobiosensors were developed. Thanks to their small size, nanobiosensors provide access to previously inaccessible data and thus applications that were not possible in the past can be realized. Also, nanobiosensors can detect diseases in the early stages and their use is vital in diseases that require constant monitoring, such as diabetes (*Diabetes mellitus*). In this study, ZnO seed layers with different cycles were created on glass substrates by the sol-gel method, and ZnO nanorods were grown on them using the hydrothermal method. The morphology and structural characterization of seed layers and ZnO nanorods were studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and x-ray diffraction (XRD) techniques. Also, the effect of seed layers with different deposition cycles on the optical properties of ZnO nanorods was examined by UV-visible spectrophotometer and photoluminescence (PL) measurements. The changes in optical and structural parameters such as dislocation density, strain, crystallite size, and optical band gap were examined in each seed layer. The highest optical band gap and crystallite size were obtained in ZnO nanorods with 4 cycles seed layer, as 3.22 eV and 63.6 nm, respectively. In addition, the largest ratio of the UV emission region to the weak visible emission region in the PL spectrum was observed in ZnO nanorods with 4 cycles. The glucose detection properties of ZnO nanorods were examined using ZnO nanorods with 4 cycles, and it was observed that the UV emission peak intensity of ZnO nanorods decreased as the glucose concentration increased from 8 mM to 40 mM. The results showed that the deposition cycle numbers of the seed layers has a significant effect on the morphology, crystal quality, and optical band gap of the growing ZnO nanorods. With the results obtained for the growth of ZnO nanorods it has been shown that nanorods with better glucose detection can be produced and applied in glucose biosensors.

Science Code : 20309

Key Words : Biosensors, glucose, hydrothermal, nanorods, seed layer cycles, zinc oxide

Page Number : 102

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Feyza ÖKE ALTUNTAŞ

Co-Supervisor : Prof. Dr. Hakan ÇOLAK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleri ile rehberlik eden, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, üzerimde büyük emeği bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Feyza ÖKE ALTUNTAŞ'a ve bu tez çalışmasında değerli önerileri ile yol gösterici olan ikinci danışman hocam sayın Prof. Dr. Hakan ÇOLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü fedakarlığı, anlayışı ve yardımı göstererek, çalışmalarına katkıda bulunan hocam sayın Prof. Dr. Halit ALTUNTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

XRD ölçümlerinde yardımlarından dolayı sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

PL analizinde katkıları ve ileride ki çalışmalarına önerileri için sayın Doç. Dr. Yunus ÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli arkadaşım Büşra Zeyneb ALTINTAŞ'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduğunu hissettiren, maddi ve manevi desteğiyle bugünlere gelmemi sağlayan canım annem Seval KAYA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam FYL-2023-8342 nolu BAP projesi ile destelenmiştir. Katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Proje kapsamında XRD hizmet alımlarının yapıldığı Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, SEM hizmet alımlarının yapıldığı Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (ÇANKAM) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Biyosensörler	5
2.2. Biyosensörlerin Yapısı	5
2.2.1. Analit	5
2.2.2. Biyoreseptör	5
2.2.3. Dönüştürücü	6
2.2.4. Elektronik	6
2.2.5. Ekran	6
2.3. Biyosensörlerin Tarihçesi	7
2.4. Biyosensörlerin Özellikleri	8
2.4.1. Seçicilik	8
2.4.2. Tekrarlanabilirlik	8
2.4.3. Kararlılık	8
2.4.4. Duyarlılık	9

	Sayfa
2.4.5. Doğrusallık	9
2.5. Biyosensörlerin Çeşitleri	9
2.5.1. Elektrokimyasal biyosensörler	10
2.5.2. Optik biyosensörler	12
2.5.3. Piezoelektrik biyosensörler	12
2.5.4. Termal biyosensörler	13
2.5.5. Enzimatik biyosensörler	13
2.5.6. İmmünoensörler	13
2.5.7. DNA biyosensörler	14
2.5.8. Mikrobiyal biyosensörler	10
2.6. Biyosensörlerin Uygulama Alanları	14
2.6.1. Gıda endüstrisinde biyosensörler	14
2.6.2. Çevre izlemede biyosensörler	15
2.6.3. Sağlıkta biyosensörler	15
2.7. Nanobiyosensörler	16
2.8. Nanobiyosensörlerin Özellikleri	17
2.9. Nanobiyosensörlerin Yapısı	17
2.10. Nanobiyosensörlerin Avantajları	18
2.11. Nanobiyosensörlerin Çeşitleri	18
2.11.1. Mekanik nanobiyosensörler	18
2.11.2. Optik nanobiyosensörler	19
2.11.3. Nanotel biyosensörler	19
2.11.4. İyon - değişim nanobiyosensörler	19
2.11.5. Elektronik nanobiyosensörler	20

	Sayfa
2.11.1. Nanokabuk biyosensörler	20
2.12. ZnO (Çinko Oksit)	20
2.12.1. ZnO (çinko oksit)'in kristal yapısı	21
2.12.2. ZnO (çinko oksit)'in optik ve elektriksel özelliği	23
2.13. ZnO (Çinko Oksit) Nanoyapılar	24
2.14. ZnO (Çinko Oksit) Nanoçubuk	26
2.15. ZnO (Çinko Oksit) Nanoçubuk Büyütme Yöntemleri.....	27
2.15.1. Hidrotermal yöntem	27
2.15.2. Sol-jel yöntemi	30
2.15.3. Spin kaplama yöntemi	32
2.15.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	35
2.15.5. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi	36
2.15.6. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi	37
2.15.7. Daldırma kaplama yöntemi	37
2.15.8. Sprey piroliz yöntemi	38
2.15.9. Buhar taşıma yöntemi	39
2.15.10. Magnetron püskürtme yöntemi	39
2.15.11. Yeşil sentez yöntemi	40
2.16. Şeker Hastalığı (<i>Diabetes mellitus</i>).....	40
2.17. Glukoz Biyosensörleri.....	42
2.18. ZnO (Çinko Oksit) Nanoçubuk Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	45
3. MATERYAL VE METOT	49
3.1. Materyal	49
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	49

	Sayfa
3.2. Metot	49
3.2.1. ZnO tohum katmanı birikimi	49
3.2.1. Hidrotermal yöntem kullanılarak nanoçubukların büyütülmesi	51
3.2.3. Karakterizasyon	53
3.2.4. ZnO nanoçubukların glukozla işlenmesi	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	55
4.1. Yapısal Analiz	55
4.1.1. XRD analizi	55
4.2. Optik Analiz	60
4.3. Morfolojik Analiz	64
4.4. ZnO Nanoçubukların Glukoz Tespit Özelliklerinin Analizi	75
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyosensörlerin gelişimindeki önemli olaylar	7
Çizelge 2.2. ZnO (çinko oksit)'in fiziksel özellikleri	21
Çizelge 2.3. ZnO nanoyapı sentez yöntemleri, avantajları ve dezavantajları	27
Çizelge 2.4. Glukoz biyosensörlerin tarihçesi	44
Çizelge 4.1. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların yapısal parametreleri.....	58
Çizelge 4.2. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların uzunlukları	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Biyosensörlerin yapısı	6
Şekil 2.2. Amperometrik biyosensör.....	10
Şekil 2.3. Potansiyometrik biyosensör	10
Şekil 2.4. Optik biyosensör.....	12
Şekil 2.5. ZnO (çinko oksit)'in kristal yapısı	22
Şekil 2.6. a ve c örgü sabitlerine sahip wurtzite ZnO yapısı	22
Şekil 2.7. Hidrotermal reaksiyon kabı	28
Şekil 2.8. Spin kaplama aşamaları	33
Şekil 3.1. ZnO nanoçubukların hidrotermal büyütülmesi için izlenen deneysel adımların şematik gösterimi	52
Şekil 4.1. Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların log ölçeğinde x-ışını kırınım (XRD) modeli ekteki şekil XRD modelini doğrusal ölçekte göstermektedir	56
Şekil 4.2. Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO tohum katmanlarının log ölçeğinde x-ışını kırınım (XRD) modeli ekteki şekil XRD modelini doğrusal ölçekte göstermektedir	60
Şekil 4.3. Farklı biriktirme döngüleri ile ZnO tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların optik geçirgenlik spektrumları ve tauc grafiği (ek şekil)	61
Şekil 4.4. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların oda sıcaklığında fotoluminesans (PL) spektrumları	63
Şekil 4.5. 2 döngü (a) 3 döngü (b) 4 döngü (c) ve 5 döngü (d) sayısına sahip ZnO tohum katmanlarının EDX spektrumları ve element dağılımları	72
Şekil 4.6. Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların EDX spektrumları ve element dağılımları; 1 döngü (a) 2 döngü (b) 3 döngü (c) 4 döngü (d) ve 5 döngü (e)	73
Şekil 4.7. 8 – 40 mM arasında değişen glukoz konsantrasyonlarıyla işlenmiş 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların oda sıcaklığında fotoluminesans (PL) spektrumları	75

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.8. Glukozla işlenmiş ZnO nanoçubukların fotolüminesans söndürme mekanizması	76
---	----



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Sol-jel çözeltisi	50
Resim 3.2. Spin kaplama cihazı	50
Resim 3.3. Kül fırını	51
Resim 3.4. Hidrotermal reaksiyon kabı	51
Resim 3.5. Etüv	52
Resim 4.1. X-ışını kırınım (XRD) sistemi (GNR-APD 2000 PRO)	55
Resim 4.2. UV-vis spektrofotometre (Rayleigh UV-2601)	60
Resim 4.3. Alan emisyonlu elektron mikroskopisi (FE-SEM) (Carl zeiss-sigma 300 VP)	64
Resim 4.4. 1 döngü tohum katmanında büyütülen ZnO nanoçubukların (a) üstten görünümü ve farklı büyütme oranlarındaki (b-e) kesit görüntüleri ile FE-SEM görüntüleri	65
Resim 4.5. 2 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (c-f) kesit görüntüleri	67
Resim 4.6. 3 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE- SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b-c) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (d-f) kesit görüntüleri	68
Resim 4.7. 4 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b-c) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (d-f) kesit görüntüleri	69
Resim 4.8. 5 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b-c) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (d-f) kesit görüntüleri	71
Resim 4.9. 1 döngü (a) 2 döngü (b) 3 döngü (c) 4 döngü (d) ve 5 döngü (e) tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların element haritalama görüntüleri	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
μA	Mikroamper
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
Au	Altın
Ag	Gümüş
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cc	Santimetreküp
$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	Hekzametilentetramin
cm^3	Santimetreküp
CuO	Bakır oksit
E_g	Optik bant aralığı
eV	Elektrovolt
GO_x	Glukoz oksidaz
GPa	Gigapaskal
H^+	Hidrojen
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
HMT	Hekzametilentetramin
HNO_3	Nitrik asit
L	Litre
MEA	Monoetanolamin
meV	Milyonvolt
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
NaOH	Sodyum hidroksit
NH_3	Amonyak

Simgeler**Açıklamalar**

NH₄	Amonyum
nm	Nanometre
O₂	Oksijen
OH⁻	Hidroksil iyonu
Pt	Platin
rpm	Dakikadaki devir sayısı
Zn(CH₃COO)₂.2H₂O	Çinko asetat
Zn(NO₃)	Çinko nitrat
Zn(NO₃).6H₂O	Çinko nitrat hekzahidrat
Zn(OH)₂	Çinko hidroksit
ZnCl₂	Çinko klorür
Ω	Ohm

Kısaltmalar**Açıklamalar**

DNA	Deoksiribonükleik asit
DSÖ	Dünya sağlık örgütü
EDX	Elektron dağıtıcı x-ışını
FAD	Flavin adenin dinükleotidi
FE-SEM	Alan emisyonlu elektron mikroskopisi
IUPAC	Uluslararası saf ve uygulamalı kimya birliği
PL	Fotoluminesans
RNA	Ribonükleik asit
UV-Vis	Ultraviyole görünür spektroskopisi
YSI	Yellow spring instruments
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Biyosensörler; biyolojik maddelerde meydana gelen moleküller, hücreler, dokular gibi farklı boyutlardaki reaksiyonları algılayan ve uygun bir dönüştürücü ile ölçülebilir sinyal oluşturan analitik cihazlardır [1, 2]. Yüksek hassasiyet, kararlılık, yüksek seçicilik, tekrarlanabilirlik, geniş ölçüm aralığı, hızlı yanıt ve düşük maliyet gibi özellikleri nedeniyle biyosensörler geçmişten günümüze hızla geliştirilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 4]. Biyosensörler gıda endüstrisi, sağlık, tıbbi teşhis, adli bilim, savunma, tarım, çevre izleme, su kalite kontrol, biyotıp gibi uygulama alanlarında geleneksel yöntemlere kıyasla daha kararlı ve kesin sonuçlar elde edildiği için literatürde önemli bir yere sahiptir [4-6].

Nanoteknolojideki gelişmeler ve biyoloji, kimya, fizik, mühendislik alanlarındaki çalışmalar sonucunda biyosensör yapımında nanomalzemeler kullanılmaya başlamıştır [6]. Nanomalzemeler; geniş yüzey alanı, gelişmiş elektrik iletkenliği ve yüksek kimyasal reaktivite gibi eşsiz özellikleri sayesinde daha geniş bir uygulama alanı için yeni, uyarlanabilir ve yüksek hassasiyete sahip nano boyutlu biyosensörlerin geliştirilmesi amacıyla önemlidir [3, 4]. Nanobiyosensörler, küçük boyutları sayesinde daha önce ulaşılamayan veya algılanması zor olan yerlerden gelen biyokimyasal ve biyofiziksel sinyaller yardımıyla hastalıkları erken evrelerde ve moleküler düzeyde tespit edebilmektedir [2].

Nanomalzemeler sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır. Sıfır boyutlu nanomalzemelere; kuantum noktaları, içi boş küreler ve nanoparçacıklar, bir boyutlu nanomalzemelere; nanoçubuklar, nanoteller, nanolifler ve nanotüpler, iki boyutlu nanomalzemelere; nanokaplamalar ve nanofilmler, üç boyutlu nanomalzemelere ise nanokristal ve nano gözenekli malzemeler örnek verilebilir [7].

Bir boyutlu nanomalzeme olan ZnO (inko oksit) nanoçubuklar optik, elektronik ve yüksek fotolüminesans özellikleri nedeniyle nanoteknoloji araştırmaları ve endüstriyel uygulamalar için önemli nanoyapılardır. ZnO nanoçubuklar; ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, UV lazerler, gaz sensörleri, nanojenaratrler, fotodedektörler ve fotokatalizörler gibi uygulama alanlarında ilgi çekmektedir [8].

şeker hastalığı (*Diabetes mellitus*), dünya çapında hızla artan en yaygın metabolik bir hastalıktır ve sinir dejenerasyonu, körlük, böbrek yetmezliği, sakatlık ve ölüm nedenlerinden biridir. şeker hastalığının teşhisi ve yönetimi, vücuttaki glukoz seviyesinin hassas bir şekilde izlenmesini ve kontrolünü gerektirir. Bu nedenle, tedavinin etkinliğini doğrulamak, uzun vadeli komplikasyonları önlemek ve diyabetik acil durumlardan kaçınmak için glukoz seviyesinin sık sık tespit edilmesi çok önemlidir [9].

Glukoz; vücudun ana enerji kaynağı olarak kullanılan karbondihidratlardan elde edilen bir şekerdir ve kanda belirli bir oranda bulunmaktadır [10].

Glukoz seviyelerini belirlemek için 1962 yılında Clark ve Lynos ilk biyosensörü üretmiştir. Bir oksijen elektrodu, bir i oksijen yarı geçirgen kısım, ince bir GO_x tabakası ve bir dış zardan oluşan bu biyosensör oksijen elektrot sensörü olarak isimlendirilmiştir [11].

Glukoz biyosensrnde; glukoz ve O₂, elektrot membranını geçerek elektrot yüzeyine ulaştığında glukoz oksitlenir ve glukonik asite dönüşür, bu aşamada O₂ harcanır. Ortamdaki glukoz tükendiğinde O₂ harcanımı durur. O₂ elektrodu başlangıçtaki ve reaksiyon sonundaki O₂ miktarını ler. Başlangıçtaki ve reaksiyon sonundaki O₂ miktarları arasındaki fark glukozun oksidasyonu için harcanan O₂ miktarıdır ve buradan biyolojik sıvıdaki glukoz miktarı hesaplanabilir [11].

Bu tez çalışmasında; ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi ve glukoz algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. ZnO nanoyapıların glukoz algılama özellikleri üzerine literatürde bazı çalışmalar mevcuttur.

Ancak bu tez çalışmasında, non-enzimatik glukoz sensör tipleri için spin kaplama ve hidrotermal yöntemleriyle büyütülmesi planlanmış ZnO nanoyapıların fotolüminesans tekniği ile sensör karakteristikleri incelenerek daha iyi sensör elde edilmesine yönelik optimum parametrelerin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda, ZnO nanoçubuk yapılarının glukoz biyosensörlerinde uygulanabilirliği ile ilgili veriler elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Biyosensörler

Biyosensörler; biyolojik maddeleri tespit etmek için bir biyolojik tanıma elemanını bir fizyo-kimyasal dönüştürücü ile birleştiren güçlü ve yenilikçi analitik cihazlardır. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC); biyosensörleri optik, termal ve elektriksel sinyaller ile kimyasal bileşiklerin etkilerini tespit etmek için izole edilmiş enzimler, organeller ve hücrelerin aracılık ettiği biyokimyasal reaksiyonları kullanan bir cihaz olarak tanımlamaktadır [12-14].

2.2. Biyosensörlerin Yapısı

Bir biyosensör, bir biyoreseptör ve bir dönüştürücü olarak iki temel bileşenden oluşur [13]. Biyoreseptör, biyomolekülleri ve hedef analitleri tanıyan ve birleştiren biyolojik bir elemandır [15]. Dönüştürücü ise, biyomoleküller ile biyoreseptör arasındaki etkileşim sonucu oluşan sinyalleri ölçülebilir sinyallere dönüştüren bir elemandır [16]. Biyosensörlerin yapısı aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır ve bu bileşenler Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

2.2.1. Analit

Analit bir biyosensörün temel bileşenidir. Biyosensörlerde her türlü biyolojik yapı (nükleik asitler, enzimler, antikorlar, hormon, hücre yapısı veya doku) analit olarak kullanılabilir [25]. Örneğin; glukoz glukozu algılayan biyosensörler de bir analittir [17].

2.2.2. Biyoreseptör

Analiti tanıyan bir biyolojik molekül biyoreseptör olarak tanımlanır. Hücreler, enzimler, antikorlar ve deoksiribonükleik asit (DNA) biyoreseptörlere örnek verilebilir. Biyoreseptörün analit ile etkileşimi sonucu sinyal oluşturmaları (ısı, pH ışık, kütle/yük değişimi vb.) biyo-tanıma olarak adlandırılır [17].

2.2.3. Dönüştürücü

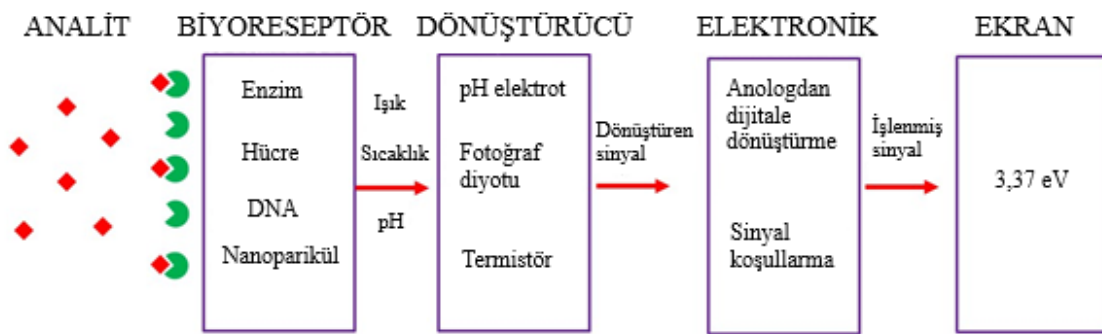
Dönüştürücü, bir enerji biçimini diğerine dönüştüren elemandır. Bir biyosensörde dönüştürücü, biyo-tanıma olayını ölçülebilir sinyallere dönüştürür. Dönüştürücüler genellikle analit-biyoreseptör etkileşimlerinin miktarı ile orantılı olarak optik veya elektriksel sinyaller üretir [17].

2.2.4. Elektronik

Biyosensörün dönüştürülen sinyallerini işleyen ve görüntülemeye hazırlayan elemandır. Sinyallerin analogdan dijitale dönüştürülmesini gerçekleştiren karmaşık elektronik bir devreden oluşur. İşlenen sinyaller daha sonra biyosensörün görüntüleme elemanı tarafından ölçülür [17].

2.2.5. Ekran

Ekran kullanıcının anlayabileceği sayısal görüntü, tablo veya grafik üreten bir bilgisayarın elemanı ya da doğrudan yazıcı gibi bir yorumlama sisteminden oluşur [17].



Şekil 2.1. Biyosensörlerin yapısı

2.3. Biyosensörlerin Tarihçesi

Biyosensörlerin tarihi, 1906 yılında M. Cremer 'ın bir sıvıdaki asit konsantrasyonunun bir cam zarın zıt yüzeylerinde bulunan akışkan parçaları arasında oluşan elektrik potansiyeli ile orantılı olduğunu göstermesine dayanmaktadır. Ayrıca 1909'da Søren Peder Lauritz Sørensen tarafından pH kavramı tanıtılmıştır ve 1922'de W.S. Hughes tarafından pH ölçümleri için bir elektrot üretilmiştir [18, 19]. 1909 ile 1922 yılları arasında Griffin ve Nelson invertaz enziminin alüminyum hidroksit ve odun kömürü üzerinde immobilizasyonunu ilk kez göstermiştir [20, 21].

İlk biyosensör ise, 1956 yılında Leland C. Clark tarafından oksijen tespiti için geliştirilmiştir. C. Clark biyosensörlerin babası olarak bilinir ve oksijen elektodu buluşu kendi ismi ile bilinmektedir (Clark elektrot) [22].

1962 yılında Leland C. Clark ve Jr. Lynos tarafından glukoz tespiti için bir amperometrik enzim biyosensörünün gösterilmesini, 1969'da Guilbault ve Montalvo tarafından üreyi tespit etmek için ilk potansiyometrik biyosensörün bulunuşu takip etmiştir [23]. Biyosensörlerin gelişimdeki diğer önemli olaylar çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Biyosensörlerin gelişimindeki önemli olaylar [17]

1970	İyona duyarlı alan etkili transistörün bulunuşu (Bergveld)
1975	Karbondioksit ve oksijen tespiti için fiber optik biyosensör (Lubbers ve Opitz)
1975	Glukoz tespiti için ilk ticari biyosensör (YSI)
1975	İlk mikrop tabanlı immünosensör (Suzuki vd.)
1982	Glukoz tespiti için fiber-optik biyosensör (Schultz)
1983	Yüzey plazmon rezonans immünosensör (Liedberg)
1984	İlk aracılı amperometrik biyosensör, glukoz tespiti için glukoz oksidaz ile ferrosen kullanımı

2.4. Biyosensörlerin Özellikleri

Biyosensörlerin sahip olduğu önemli özellikler vardır. Bu özelliklerin optimizasyonu biyosensörün performansını etkiler [17].

2.4.1. Seçicilik

Seçicilik, bir biyoreseptörün bir örnekteki kontaminantlar arasından belirli bir analiti tespit etme yeteneğidir. Seçiciliğin en iyi örneği bir antijen ile bir antikorun etkileşimidir. Biyosensör oluşturmak için biyoreseptörleri seçerken seçicilik en önemli etkidir [17].

2.4.2. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, bir biyosensörün tekrarlanan bir deney için aynı yanıtları tekrar üretebilme yeteneğidir. Tekrarlanabilirlik, biyosensördeki dönüştürücünün ve elektronik birimin hassaslığı ve doğruluğu ile nitelendirilir. Hassaslık, sensörün bir örnek her ölçüldüğünde aynı sonuçlar vermesidir ve doğruluk ise, bir örnek birden fazla ölçüldüğünde sensörün gerçek değere yakın bir ortalama değer sağlamasıdır. Tekrarlanabilir sinyaller, biyosensörün yanıtına yapılacak yorumda yüksek güvenilirlik ve sağlamlık sağlar [17].

2.4.3. Kararlılık

Kararlılık, biyolojik sistem ve çevresindeki ortam bozukluklarına karşı duyarlılık derecesidir. Bozulmalar ölçüm yapılan bir biyosensörün çıkış sinyallerinde sapmaya ve ölçülen konsantrasyonda hatalara neden olabilir, ayrıca biyosensörün hassasiyetini ve doğruluğunu etkileyebilir [17].

Kararlılık, bir biyosensörün uzun inkübasyon adımları veya sürekli izleme gerektiren uygulamalarda en önemli özelliğidir. Dönüştürücü veya elektronik birimin tepkisi, biyosensörün kararlılığını etkileyebilir. Bu nedenle, sensörün kararlı bir yanıt oluşturmalarını sağlamak için elektronik birimin uygun biçimde ayarlanması gereklidir [17].

2.4.4. Duyarlılık

Duyarlılık, biyosensör ile tespit edilebilecek minimum analit miktarı algılama sınırını veya hassasiyeti belirler. Bu nedenle, örneğin; tıbbi ve çevresel izleme uygulamalarında, bir örnekte eser miktarda analit varlığını belirlemek için kullanılan bir biyosensörde duyarlılık biyosensörün önemli bir özelliğidir [17].

2.4.5. Doğrusallık

Doğrusallık, matematiksel olarak $y = mc$ olarak gösterilen düz bir çizgide ölçülen yanıtın doğruluğunu gösteren özelliktir. Burada; c analitin konsantrasyonu, y çıkış sinyali ve m biyosensörün hassasiyetidir. Biyosensörün doğrusallığı, biyosensörün hassasiyeti ve test edilen analitin konsantrasyonlarının aralığı ile ilişkilendirilebilir. Biyosensörün hassaslığı, biyosensörün tepkisinde değişiklik oluşturmak için gerekli olan analitin konsantrasyonundaki en küçük değişiklik olarak tanımlanır. Birçok biyosensör uygulaması, hem analitin tespitini hem de büyük bir çalışma alanında analit konsantrasyonlarının ölçümünü gerektirdiği için iyi bir hassasiyet gereklidir [17].

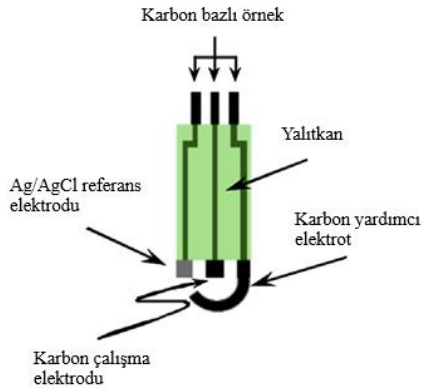
2.5. Biyosensör Çeşitleri

Biyosensörler dönüştürücü ve biyoreseptör türlerine göre sınıflandırılabilir. Dönüştürücü türüne göre bir biyosensör; elektrokimyasal (amperometrik, potansiyometrik, impedimetrik vb.), optik, piezoelektrik ve termal olabilir. Biyoreseptör türüne göre ise bir biyosensör; enzimatik, DNA veya RNA, mikrobiyal ve immünosensör (antikor, antijen vb.) olabilir [24].

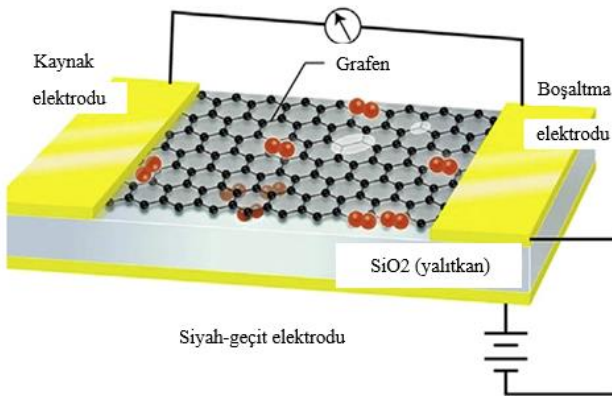
2.5.1. Elektrokimyasal biyosensörler

Bu biyosensörler dönüştürücünün yüzeyinde biyoreseptörler veya biyobelirteçler ile tespit edilebilen analitler arasındaki elektrokimyasal tepkimeleri içerir ve elektrokimyasal sinyaller üretir. Elektrokimyasal biyosensörler, yüksek sinyal/hacim oranı ile sisteme zarar vermeden biyomolekülleri algılayabilir. Biyoreseptörler, tespit edilmesi gereken hedef biyomolekül ile reaksiyona girer ve akım, voltaj, empedans vb. bir elektrik sinyali üretir [24].

Çalışma şekline bağlı olarak elektrokimyasal biyosensörler tespit etmek istenen biyolojik/kimyasal malzemeyi ölçülebilir bir sinyale dönüştüren amperometrik, potansiyometrik, impedimetrik, voltametrik ve kondüktometrik dönüştürücüler olarak sınıflandırılabilir [24, 25]. Elektrokimyasal biyosensör örnekleri şekil 2.2 ve şekil 2.3’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Amperometrik biyosensör [24]



Şekil 2.3. Potansiyometrik biyosensör [24]

Amperometrik biyosensörler

Amperometrik biyosensörler, sabit bir akım veya potansiyel uygulandığında elektroaktif malzemelerin dönüştürücü yüzeyindeki kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan akımı veya potansiyeli ölçer. Akımdaki değişiklik hedef analitin konsantrasyonu ile ilgilidir [24].

Potansiyometrik biyosensörler

Potansiyometrik biyosensörler, sabit akım uygulandığında elektroaktif malzemelerin kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan potansiyeli tespit eder. Bu biyosensörler H^+ , NH_4^+ , pH vb. iyonlar ve penisilin, üre, glukoz gibi biyomolekülleri ölçebilir [24].

İmpedimetrik biyosensörler

İmpedimetrik biyosensörler, bir elektrokimyasal hücrenin empedansını ve bu empedansın ac frekansı ile değişimini ölçer [25]. Bu biyosensörler, DNA hibridizasyonu, antijen-antikor ve protein-protein etkileşimleri gibi biyomoleküler etkileşimlerin miktarının belirlenmesi için kullanılabilir. Elektrik empedansı, bir devrenin voltaj uygulandığında akıma karşı gösterdiği dirençtir. Belirli bir frekans aralığındaki gerilimin akıma oranı olarak tanımlanabilir [24].

Voltametrik biyosensörler

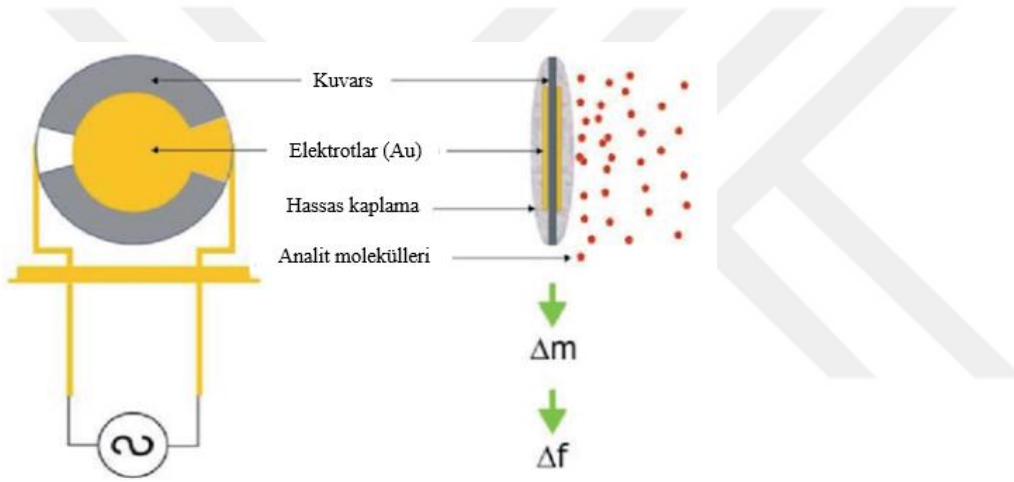
Voltametrik biyosensörler, elektroaktif maddelerin oksidasyon veya indirgenme akımını ölçer. Temel elektrota (veya bir elektrot demetine) karşı referans elektrota sabit bir potansiyel uygulanır. Gözlenen akım ya elektroaktif maddelerin hacim konsantrasyonu ya da biyokatalitik tabakada oluşma veya yok olma hızıyla orantılıdır [26].

Kondüktometrik biyosensörler

Kondüktometrik biyosensörler, bir biyokimyasal reaksiyon sırasında çözeltinin elektriksel iletkenliğini ölçer. Biyoreseptör bir enzim olduğunda, daha az kullanılırlar [26].

2.5.2. Optik biyosensörler

Optik biyosensörler, optik dönüştürücü ve biyoreseptör moleküllerinden oluşur [27]. Optik dönüştürücü, bir ışık kaynağı ile birleştirilir ve biyolojik olayları elektronik sinyallere dönüştürür. Optik biyosensörlerde dönüştürme işlemi, biyo-tanımaya olaylarının oluşturduğu fiziksel ve kimyasal değişime yanıt olarak ışığın iletilmesi, soğurulması, kırılması, yansımaları, genişliği, frekansı veya polarizasyonunda değişikliğe neden olur. Optik biyosensörlerin temel elemanları bir ışık kaynağı, bir optik iletim ortamı, bir biyoreseptör ve bir optik algılama sistemidir [24]. Optik biyosensör örneği, şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Optik biyosensör [37]

2.5.3. Piezoelektrik biyosensörler

Piezoelektrik biyosensörler; piezoelektrik etkiyi, gerilimi, basıncı, kuvveti veya ivmeyi bir elektrik sinyaline dönüştürerek ölçmek için kullanılır. Piezoelektrik biyosensörleri üretmek için biyo-tanımaya molekülleri, hedef analit ile tanıma elemanları (antikor, enzim, hücre vb.) arasındaki etkileşimleri, hedef analite karşı sensör tarafından okunabilir sinyale dönüştürebilen mekanik titreşimler oluşturan piezoelektrik yüzeye bağlanabilir [24].

2.5.4. Termal biyosensörler

Termal biyosensörler, biyoreseptörler ile hedef moleküller arasındaki bir biyokimyasal reaksiyon sırasında emilen veya üretilen ısı nedeniyle meydana gelen sıcaklık değişimlerini tespit eder. Toplam emilen veya üretilen ısı, biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşturulan moleküllerin toplam sayısı ile doğru orantılıdır [24].

2.5.5. Enzimatik biyosensörler

Enzimatik biyosensörler, belirli bir biyolojik aktivite gösteren saf enzim preparatlarını veya biyolojik preparatları (doku veya mikrobiyal kültür) içerir. En basit enzimatik biyosensör tasarımı, enzimatik reaksiyonun alttaşı veya ürünü elektrokimyasal olarak aktif olduğunda, uygun bir potansiyelin uygulanması ile bir elektrot üzerinde hızlı ve geri dönüşümlü olarak oksitlenebildiği veya indirgenebildiği zaman kullanılır [28, 29].

Enzimatik biyosensörler işlevlerine göre alttaşı ve inhibitör olarak ikiye ayrılır. Alttaşı biyosensörleri, enzimatik tespit reaksiyonlarının alttaşlarının belirlenmesi için tasarlanmıştır. Örneğin; glukoz ve glukoz oksidaz bazlı enzimatik sensörler veya üreaz sensörü kullanılarak üre tayini [28, 29].

İnhibitör sensörler, bir enzimin aktivitesini azaltan maddelerin belirlenmesi için tasarlanmıştır. Örneğin; asetilkolinesteraz tarafından katalize edilen asetilkolin hidrolizini engelleyen organofosfor pestisitlerin belirlenmesi [30, 31]. En yaygın enzimatik biyosensörler glukoz ve üre biyosensörleridir [32].

2.5.6. İmmünosensörler

Bu sensörler, bir dönüştürücü yüzeyine sabitlenmiş biyo-tanım elemanı olarak antijen veya antikorlardan oluşan bir immünokimyasal reaksiyon içermektedir [24]. Yabancı biyolojik bileşiklerin (antijenler) girişine cevap olarak bir organizmanın bağışıklık sistemi tarafından salgılanan koruyucu proteinler olan immüno globulinler biyokimyasal reseptör olarak kullanılır. İmmünosensörler, immünokimyasal etkileşime katılan antikor ve antijenleri tespit eder. Belirli antikorlar olması koşulu ile immünosensörler yüksek bir seçicilik ve özgüllük göstererek hemen hemen her bileşiği tespit edebilir [25].

2.5.7. DNA biyosensörler

DNA biyosensörleri, bir nükleik asidi dönüştürücünün yüzeyinde biyo-tanıma elemanı olarak işlevselleştirir [24]. DNA biyosensörlerinin biyokimyasal elemanları nükleik asitlerdir. Genellikle canlı organizmalardan izole edilen doğal bileşenler değil, DNA problemleri veya DNA primerleri kullanılır. DNA biyosensörleri, belirli DNA parçaları ile etkileşime giren makromoleküler olmayan bileşikler ve proteinleri tespit edebilir. Örneğin; tümör belirteçleri, düzenleyici proteinler ve kanser önleyici ilaçlar. DNA biyosensörleri, bir hedef DNA molekülündeki nükleotit dizisini belirlemek için de kullanılabilir. Bu, patojenik mikroorganizmaları ve virüsleri güvenilir bir şekilde tespit etmek ve hassas genetik tanı problemlerini çözmek için olanak sağlar [25].

2.5.8. Mikrobiyal biyosensörler

Mikrobiyal biyosensörler, membranlı veya sütunlu bir reaktör veya daldırılmış sensörlü bir çözeltide mikroorganizmaların süspansiyonu olabilir. Bu sensörlerde kullanılan mikroorganizmalar, metabolizmaları sırasında salgıladıkları enzimleri veya hücrelerinde kalan enzimleri kullanarak analiti kültür ortamına çevirebilirler. Bu sensörler, enzimatik sensörlere benzerler tek fark ise, alttaşın dönüştürülmesinde tek bir enzim yerine bir grup enzimin yer alabilmesidir [25].

2.6. Biyosensörlerin Uygulama Alanları

Biyosensörler gıda endüstrisi, sağlık, tıbbi teşhis, adli bilim, savunma, tarım, çevre izleme, su kalite kontrol, biyotıp gibi uygulama alanlarında geleneksel yöntemlere kıyasla daha kararlı ve kesin sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır [4, 5].

2.6.1. Gıda endüstrisinde biyosensörler

Biyosensörler, gıda endüstrisinde kalite kontrol ve güvence amaçlı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca tarım alanındaki mahsul üretimi ve gıda işleme sırasındaki uygulamalarda da kullanılmaktadır. Kalite kontrol, gıda üretiminin önemli bir parçasıdır ve uzun raf ömrüne sahip sağlıklı gıdaların üretiminden sorumludur [33-37].

Biyosensörler nitelikli sınıflandırma, üretim maliyetinin ve süresinin azaltılmasını sağlayan kalite sensörleri olarak kullanılmıştır. Ayrıca gıdalardaki belirli maddeleri tespit etmek için biyosensörler geliştirilmiştir. Bu biyosensörler, gıdaları kirleten veya gıdalarda istenmeyen biyolojik ajanların ve kimyasalların varlığını belirleyebilmektedir. Ayrıca yüzeylerin ve gıda ürünlerinin çapraz bulaşını takip etmek için biyosensörler geliştirilmiştir [33-37].

2.6.2. Çevre izlemede biyosensörler

Çevre kirliliği insan sağlığına etki etmektedir ve yaşam kalitesini düşürmektedir [37]. Çevre izlemede, kimyasal analiz tek başına kirli ve atık suların ekolojik riskini değerlendirmek için yeterli bilgi vermeyebilir [38]. Bu nedenle hedef analitlerin tespiti için hassas ve seçici biyosensörler geliştirilmiştir. Biyosensörler, sağlık tehlikesi oluşturabilecek organik kirleticilerin, kimyasal ajanların, patojenlerin ve toksik maddelerin tespiti için çevresel izlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. İmmünoensensörler ve enzimatik biyosensörler çevresel izlemede en çok tercih edilenlerdir [37, 39-40].

2.6.3. Sağlıkta biyosensörler

Sağlık alanında biyosensörlerin kullanımı diyabet, kardiyovasküler hastalıkların izlenmesi ve kanser teşhisi gibi uygulamalarda hızla artmaktadır. Biyosensörler kanser tanı ve tedavisinde, hastalığın yaygın görülmesi, ölüm oranlarının yüksek olması ve tedavi sonrasında tekrarlayabilmesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Gelişmekte olan biyosensör teknolojisinin kullanılması kanserin erken teşhisinde etkili olabilir. Biyosensörler, şeker hastalarının glukoz seviyelerini teşhis ve takip etmek için de yaygın olarak kullanılmaktadır [41].

2.7. Nanobiyosensörler

Nanoteknoloji, maddelerin nano boyutta (1-100 nm) üretilmesi ve geliştirilmesi ile ilgilenen yeni bir bilim dalıdır [42]. Nanoteknolojideki ilerlemeler sonucunda 21. yüzyılda çok küçük sensörlere sahip nanobiyosensörler tasarlanmıştır ve geliştirilmiştir. Araştırmacılar yüksek çözünürlük ve güvenilirlik sağlayan olağanüstü algılama yeteneklerine sahip biyosensörler üretmek için nanobilimleri, elektroniği ve biyolojiyi birleştirerek karma bir yaklaşım kullanmıştır [43].

Hedef analit molekülleri için seçici olan biyoreseptörlere sahip nano boyutlu sensörlere nanobiyosensörler denir. Nanobiyosensörler, atomik ölçekte verileri işlemek ve analiz etmek için kullanılır. Nanobiyosensörler, araştırmalar için yeni olanaklar oluşturur ve geçmişte mümkün olmayan biyoanalitik uygulamaların gerçekleşmesini sağlar. Nanobiyosensörlerin uygulamaları; glukoz, üre, pestisit vb. analitlerin tespiti, metabolitlerin izlenmesi ve mikroorganizmaların/patojenlerin tespit edilmesidir [43].

Nanomalzemelerin olağanüstü potansiyeli, yenilikçi algılama sistemlerinin tasarımında ve biyosensörlerin işlevini arttırmak için kullanılmasına yönelik çalışmalar sonucunda nanomalzemeler biyosensörlerde kullanılarak nanobiyosensörler geliştirilmiştir [44]. Biyosensörlerde nanomalzemelerin kullanılması, biyosensörün hassasiyetini ve diğer özelliklerini geliştirir. Bu nanomalzemeler; nanoparçacıklar, nanoçubuklar, nanotüpler vb. nanomalzemelerdir [2].

Nanoteknoloji, nanobiyosensörleri giyilebilir, taşınabilir ve herhangi bir tıbbi cihaz ile birleştirilebilir duruma getirebilir. Nanobiyosensörler, biyofiziksel ve biyokimyasal sinyaller ile hastalıkları erken evrelerde ve moleküler düzeyde tespit edebilir. Nanobiyosensörler, küçük boyutları sayesinde daha önce ulaşılamayan ve algılanması mümkün olmayan yerlerden gelen verilere erişim sağlayarak modern teşhis teknolojilerine katkı sağlar [2].

2.8. Nanobiyosensörlerin Özellikleri

- * Analizlerin amacı için oldukça özgül sensörlerdir, analit ile diğer maddeleri ayırt edebilirler.
- * Normal saklama şartlarında kararlıdır.
- * Analitler arasındaki etkileşim, pH, sıcaklık ve karıştırma gibi fiziksel etmenlerden bağımsızdır.
- * Reaksiyon süresi çok kısadır.
- * Elde edilen yanıtlar tekrarlanabilir, doğru, kesin ve analitik aralık üzerinde doğrusaldır.
- * Nanobiyosensörler küçük ve biyouyumludur ayrıca toksik değildirler.
- * Taşınabilir ve düşük maliyetlidirler [43].

2.9. Nanobiyosensörlerin Yapısı

Nanobiyosensörler üç bileşenden oluşur; biyolojik olarak hassaslaştırılmış elemanlar, dönüştürücü ve dedektör [45].

Reseptörler, antikorlar, enzimler, nükleik asitler, mikroorganizmalar, dokular, organeller vb. biyolojik bir materyal veya analitlerden sinyaller alan biyolojik olarak hassaslaştırılmış elemanlar sinyalleri dönüştürücüye iletir. Böylece nanoreseptör, nanobiyosensörlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Dönüştürücü, biyoreseptör veya hassas biyolojik elemanlardaki reaksiyon ile oluşan fiziksel değişikliği ölçer ve bu enerjiyi ölçülebilir elektrik sinyallerine çevirir. Dedektör, dönüştürücüden gelen sinyalleri yakalar ve analiz edilebilecek bir mikroişlemciye iletir, daha sonra sinyaller görüntülenir [46].

2.10. Nanobiyosensörlerin Avantajları

- * Nanobiyosensörler oldukça hassastır ve virüs parçacıklarını veya zararlı olabilecek maddelerin düşük konsantrasyonlarını algılayabilirler [43].
- * Nanomalzemelerin yüksek yüzey/hacim oranı, nanobiyosensörlerin yüzeyi daha iyi ve çok daha işlevsel olarak kullanmasına olanak sağlar,
- * Nanobiyosensörlerin nano ölçekli özelliklerle güçlendirilmiş biyoanalitik yapıları daha iyi sinyal geliştirme ve teşhis hassasiyeti sağlar,
- * Nanobiyosensörlerde kullanılan nanomalzemelerin elektrokimyasal yapıları yenilikçi ve taşınabilir tıbbi cihazların geliştirilmesini sağlar,
- * Nanobiyosensörler geleneksel sensörlere kıyasla çok daha kısa yanıt süreleri ve yüksek verimli algılama sağlar,
- * Nanomalzemeler, geleneksel biyosensörlere kıyasla ortam değişikliklerine daha duyarlı olan nanobiyosensörleri kararlı hale getirir. Bu, nanobiyosensörlerin doğruluğunu ve hassasiyetini artırır,
- * Nanobiyosensörler aynı örnekte çok sayıda analitin tespit edilmesini sağlar,
- * Nanobiyosensörler kanser, AIDS vb. hastalıklar için, hedef moleküllerin erken teşhis edilmesini sağlar,
- * Küçük boyutları nedeniyle nanobiyosensörlerin üretilmesi için daha az malzeme gerekir ve geri dönüştürülmeleri daha kolaydır [47].

2.11. Nanobiyosensör Çeşitleri

Nanobiyosensörler dönüştürücü türlerine göre, mekanik, optik, nanotel, iyon - değişim, elektronik, nanokabuk vb. olarak sınıflandırılabilir.

2.11.1. Mekanik nanobiyosensörler

Biyomoleküller arasındaki nano ölçekli mekanik kuvvetler, biyomoleküler etkileşimi ölçmek için olanak sağlar. Bu çok küçük ve hassas biyosensörlerin geliştirilmesine yardım eder [48].

Mikro ölçekli ışınlar, belirli bir biyomolekül ile etkileşime girerek biyomolekülleri tanımlamak için kullanılabilir. Moleküler etkileşimlere yanıt olarak her ışının sapma seviyesi ölçülerek, çözeltideki analit miktarı ölçülebilir ve yorumlanabilir [49].

Nanomekanik cihazların avantajı, kütleye karşı oldukça duyarlı olmalarıdır. Boyut ne kadar küçülürse kütle o kadar azalır ve analit moleküllerinin eklenmesi ana kütlede artış ile sonuçlanır [43].

2.11.2. Optik nanobiyosensörler

Optik biyosensörler, ışık ışınlarının kapalı bir alanda dolaştığı ve analit reseptöre bağlandığında rezonans frekansındaki değişikliklerin kaydedildiği optik düzeneğe dayanır. Mevcut optik biyosensörlerin çoğu, özel olarak üretilmiş yüzeylerde veya biyoçiplerde meydana gelen biyomoleküler etkileşimleri izlemek ve ölçmek için kullanılır [50]. Özellikle düşük konsantrasyonlarda biyolojik ve çevresel maddeleri tanımlayan nano optik biyosensörler büyük ilgi görmektedir. Son zamanlarda, olağanüstü optik özelliklere sahip nanomalzemeler kullanılarak optik nanobiyosensörler geliştirilmiştir [51].

2.11.3. Nanotel biyosensörler

Nanotel biyosensörler dış sinyallere son derece duyarlı iki molekülün birleşimidir, örneğin; tek sarmallı DNA (dedektör) ve karbon nanotüp (verici). Nanotellerin yüzey özellikleri, biyolojik veya kimyasal moleküler ligandlar kullanılarak kolayca değiştirilebilir [43]. Nanotel biyosensörlerin yüzeylerindeki kimyasal bağlanma, aşırı hassasiyet ve kantitatif biçimde nanotelin iletkenliğinde bir değişikliğe dönüşür [52].

2.11.4. İyon - değişim nanobiyosensörleri

İyon - değişim nanobiyosensörleri, elektrik akımını tetikleyerek belirli molekülleri tespit etmek için biyolojik anahtar görevi gören sentetik ve kendi kendine birleşen bir zara dayanır [53]. Test sonuçlarını kesin ve kantitatif olarak çok kısa sürede vererek acil durum teşhis süresini saatlerden dakikalara indirebilir [43].

2.11.5. Elektronik nanobiyosensörler

Elektronik nanobiyosensörler, bir mikroçip üzerinde elektriksel olarak ayrılmış iki tel arasında köprü oluşturan bir hedef DNA'nın bağlanmasını elektronik olarak tespit eder [54]. Her mikroçip aynı veya farklı organizmalardan farklı hedef DNA molekülleri için yakalama problemleri ile bağımsız olarak ifade edilebilen birden fazla sensör içerebilir [43].

2.11.6. Nanokabuk biyosensörler

Nanokabuklar, herhangi bir örnek hazırlığı olmadan karmaşık bir biyolojik ortam içindeki analitleri tespit etmek için hızlı immünolojik testlerde kullanılır [55]. Antikor/nanokabuk eşleşmelerinin yakın kızılötesinde yok olma spektrumları ile toplanması, analitin varlığında spektroskopik olarak izlenir. Nanokabuklar, kimyasal algılamayı 10 milyar kat arttırabilir [54].

2.12. ZnO (Çinko Oksit)

Çinko oksit, ZnO formülüne sahip, kokusuz, beyaz granüler n-tipi bir metal oksit yarı iletkenidir. Oda sıcaklığında yaklaşık 3,37 eV'luk geniş bir bant aralığına ve 60 meV'luk büyük bir bağlanma enerjisine sahiptir (Çizelge 2.2) [56].

ZnO, umut verici özellikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Örneğin; iyi bir görünür spektrum şeffaflığına, yüksek elektron hareketliliğine ve yüksek kızılötesi yansıtıcılığa sahiptir, biyouyumludur, nanoyapıları çeşitlilik gösterir ve sentezlenmesi kolaydır [57]. Kimyasal olarak kararlıdır, suda çözünür olduğu için düşük sıcaklıklarda çözelti bazlı işleme uygundur, ucuz ve çevre dostudur [58].

Çizelge 2.2. ZnO (çinko oksit)'in fiziksel özellikleri [64]

Özellik	Değer
Molekül formülü	ZnO
Molekül ağırlığı	81,4084 g/mol
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime noktası	1,975 °C
Sudaki çözünürlük	0,16 mg/100 mL
Bant aralığı	3,37 eV
Bağlanma enerjisi	60 meV
Dielektrik sabiti	8,656 F/m
Uzay grup	P63mc veya C46v
Örgü sabitleri	a=3,2499 Å, c=5,2066 Å

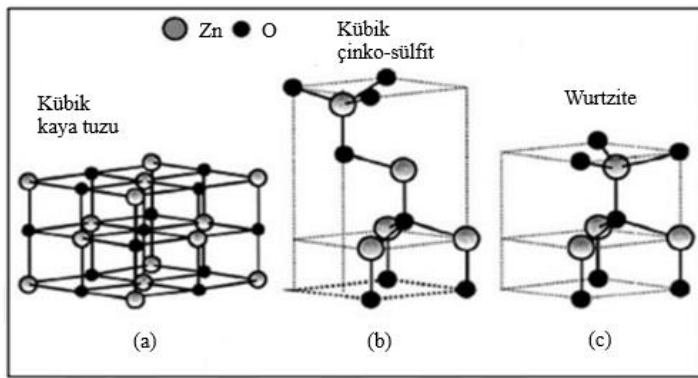
Çinko oksitin avantajları şunlardır:

- * ZnO, geniş bant aralığı (3,37 eV), büyük bağlanma enerjisi (60 meV) ve düşük sıcaklıkta kusursuz termal ve mekanik sertliği nedeniyle optoelektronik özellik gösterir.
- * Piezoelektrik ve piroelektrik özellikleri nedeniyle hidrojen oluşumunda sensör, dönüştürücü, fotokatalizör ve enerji başlatıcı olarak kullanılan önemli bir malzemedir.
- * ZnO piezoelektrik sabiti, malzeme dayanıklılığı ve bükülmezliği nedeniyle seramik endüstrisinde kullanılmaktadır.
- * Biyolojik parçalanabilirliği ve toksik olmaması nedeniyle biyotıp ve ekolojik uygulamaları için önemli bir malzemedir [59].

2.12.1. ZnO (çinko oksit)'in kristal yapısı

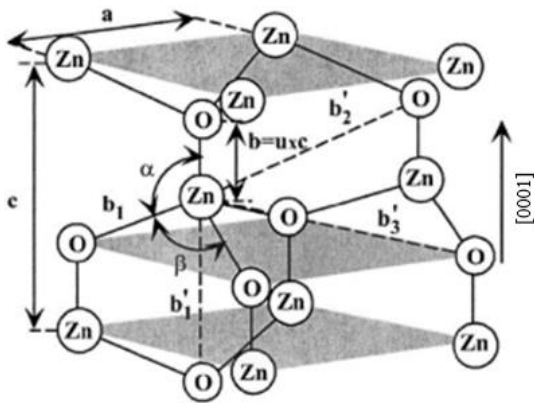
II-VI grubu ikili bileşik yarı iletkenlerin çoğu, her anyonun bir tetrahedronun köşelerinde dört katyon ile çevrelendiği hekzagonal wurtzite yapıda veya kübik çinko-sülfite yapıda kristalleşir. Tetrahedral düzen sp³ kovalent bağa özgüdür, ancak bu malzemeler aynı zamanda önemli bir iyonik özellik göstermeleri nedeniyle kovalent bağlı yapılara göre daha yüksek bant aralığına sahiptirler. Tetrahedron oluşturacak biçimde her bir çinko iyonu (Zn²⁺) dört adet komşu oksijen iyonuna (O²⁻) sahiptir. Tetrahedronların düzenlenmesi ile, ikili tabakaların oluşum sırasına göre kübik çinko-sülfite veya hekzagonal wurtzite kristal yapı meydana gelir [60].

ZnO'nun kübik kaya tuzu, kübik çinko-sülfür ve hekzagonal wurtzite olarak üç farklı kristal yapısı vardır (Şekil 2.5). Standart koşullarda ZnO'nun termodinamik olarak kararlı yapısı wurtzite'dir. Çinko-sülfür, yüzey merkezli kübik yapıdır ve hekzagonal wurtzite yapısından daha az kararlıdır. ZnO'nun 1962 yılında 9 GPa basınçta hekzagonal yapıdan kübik kaya tuzu yapısına geçtiği deneysel olarak belirlenmiştir ve 56 GPa basınca kadar kübik kaya tuzu yapısında kararlı olarak kaldığı gözlenmiştir. Çinko-sülfür yapı ise sadece kübik alt tabakalar üzerinde büyütülme ile kararlı duruma gelebilir ve kübik kaya tuzu yapısına oldukça yüksek basınçlarda geçebilir [60].



Şekil 2.5. ZnO (çinko oksit)'in kristal yapısı [60]

ZnO'nun wurtzite yapısı örgü sabitleri $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ şeklinde olup P6₃mc veya C₄v₆ uzay grubunda bulunmaktadır. Kristal düzlemlerde dört çinko atomunun bir oksijen atomu etrafına konumlanması ile oluşan bu yapıda, birim hücre nötr olsa da polar yüzeylerde bulunmaktadır. Çoğunlukla c ekseninde bulunan polar yüzeyler, yapının bazı fiziksel özellikleri için önemlidir (Şekil 2.6) [61-62].



Şekil 2.6. a ve c örgü sabitlerine sahip wurtzite ZnO yapısı [60]

(u parametresi bağlanma uzunluğunu ve a ile β bağlanma açılarını ifade eder)

Wurtzite yapı $c/a = \sqrt{8/3} = 1,6333$ ($a = b = 0,32523$ nm ve $c = 0,52098$ nm) oranında a ve c olarak iki örgü sabitli hekzagonal birim hücreye sahiptir. ZnO kristalinde wurtzite yapısı c/a oranının veya u değerinin değişmesi ile meydana gelir (u değeri c eksenine paralel bağın uzunluğudur). u değeri ile c/a oranı arasında güçlü bir ilişki olduğu söylenebilir çünkü; c/a oranı azaldığında u değeri artar. c/a oranı ve u değeri arasındaki ilişkiyi aşağıdaki denklem ile açıklayabiliriz [60, 63].

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (2.1)$$

Bir yarı iletkenin örgü değişkenleri aşağıdaki etkenlere bağlıdır:

- * İletim bandının minimumunu meşgul eden elektronların deformasyon potansiyeli aracılığıyla hareket eden serbest elektron konsantrasyonu,
- * Yabancı elektronların konsantrasyonu ve ana örgüde yerine geçilen iyonla göre iyonik yarıçap farkı,
- * Dış etkenler,
- * Sıcaklık [60, 63].

2.12.2. ZnO (çinko oksit)'in optik ve elektriksel özelliği

1947 yılında Destira tarafından ZnO'nun oda sıcaklığında yaklaşık 3,37 eV'luk geniş bir bant aralığına ve 60 meV'luk büyük bir bağlanma enerjisine sahip olması nedeniyle ışıma yapabildiği tespit edilmiştir [64]. ZnO optik ve elektronik özellikleri sayesinde büyük elektrik alanlarına ve yüksek güçlü işlemlere dayanabilir. Bu nedenle fotokatalizler, ışıık yayan diyotlar, şeffaf iletken cihazlar gibi optoelektronik uygulamalar için mükemmel bir malzeme olarak kabul edilir [65].

Katkılamalar ve nokta kusurları nedeniyle oluşan dış etkiler ile iletkenlik bandında bulunan elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklardan oluşan iç optik özellikler ZnO'nun yansıma, optik soğurma, geçirgenlik gibi optik özelliklerini meydana getirmektedir.

Görünür bölgede yaklaşık % 80 - % 90 optik geçirgenliğe ve $10^3 - 10^{2+}$ Ω -cm aralığında elektriksel dirence sahip olması nedeniyle ZnO optik uygulamalarda önemli bir malzemedir [64].

ZnO yapısı n-tipi bir iletkenlik gösterir ancak, normal koşullarda yapısında yer alan Zn arayer atomları ve oksijen boşlukları nedeniyle yapılan katkılar veya ısı işlemleri sonucunda p-tipi iletkenlik gösterebilir. P-tipi ZnO yapısı nanoboyutlu diyotlar, fotodetektörler ve elektriksel cihazlar ile yapılan uygulamalar için önemlidir. Güvenilir p-tipi ZnO yapısının üretilmesi optoelektronik cihazların gelişimini hızlandırabilir [64].

ZnO merkezi simetrik olmayan kristal yapıya sahip tetrahedron geometrisi nedeniyle piezoelektrik ve piroelektrik özellik gösterir. Piezoelektrik özelliğe sahip ZnO nanojenaratörlerde, akustik dalga rezonatörlerinde ve akustik-optik modülatörlerde kullanılmaktadır [66]

2.13. ZnO (Çinko Oksit) Nanoyapılar

Nanoteknolojideki gelişmeler ile 1-100 nm arasında boyutlara sahip nanomalzemelerin sentezi, işlenmesi ve uygulamaları önem kazanmış ve araştırmalara konu olmuştur. Nanomalzemeler optik, elektronik ve fotonik alanlarındaki dikkat çekici özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir [67].

Nanomalzemeler sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır. Sıfır boyutlu nanomalzemelere; kuantum noktaları, içi boş küreler ve nanoparçacıklar (fotovoltaik hücrelerde ve biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılır), bir boyutlu nanomalzemelere; nanoçubuklar, nanoteller, nanolifler ve nanotüpler (endüstriyel uygulamalar ve araştırmalarda kullanılır), iki boyutlu nanomalzemelere; nanokaplamalar ve nanofilmler (optik kaplamalarda yaygın olarak kullanılır), üç boyutlu nanomalzemelere ise nanokristal ve nano gözenekli malzemeler örnek verilebilir [67].

Çinko oksit nanoparçacıkları en yaygın kullanılan metal oksit nanoparçacıklardır, çünkü; ayırt edici optik ve kimyasal özelliklerinin olması, biyolojik ve kimyasal türlere karşı güçlü fotokatalitik ve fotoooksitleyici özelliklerinin olması, biyoyuyum, yüksek çözünürlüğe sahip olması ve toksik olmaması nedeniyle diğer nanoparçacıklarla kıyaslandığında nanobiyoteknoloji alanında daha büyük ölçüde yeni imkanlar oluşturur [68-71].

Çinko oksit nanoparçacıklar optoelektronik, biyomedikal uygulamalar ve sensörler için nanoçubuklar, nanoteller, nanotüpler, nanolevhalar, nanoçiçekler, nanoşeritler, nanoyaylar vb. olarak kolayca elde edilebilen çok yönlü bir malzemedir [72-75].

Çeşitli biyosensör nanoyapıları arasında ZnO, geniş uygulama olanakları nedeniyle dikkat çekmiştir. ZnO sadece yüksek yüzey alanı, iyi biyoyuyumluluk, toksik olmama ve yoğun fotoluminesans gibi önemli optik tepkiye sahip olmakla kalmaz aynı zamanda biyomimetik ve yüksek elektron iletişim özellikleri göstererek biyosensörlerdeki uygulamalar için en iyi nanoyapılardan biridir. Ayrıca, ZnO protein ve glukoz gibi moleküllerin adsorpsiyonunu kolaylaştıran yaklaşık 9,5'lik yüksek izoelektrik noktasına sahiptir [76]

ZnO nanoyapılar; biyosensörler, nanocihazlar, optik dedektörler, güneş pilleri, katalizörler, antiviral ve kozmetik kaplamalar, UV emiciler, su ve atık su arıtma ürünlerinde katkı malzemesi ve elektrokimyasal/elektromekanik uygulamalar gibi geniş bir kullanıma sahiptir [77].

ZnO nanoyapıların biyomedikal uygulamalarında antikanser, antidiyabet, anjiyogenez, antibakteriyel, doku mühendisliği, bağışıklık tedavisi, ilaç taşınımı, gen iletimi, biyo-algılama ve biyo-görüntüleme bulunmaktadır [78].

ZnO nanoyapılar depolama sürecinde gıdaların özelliklerini algılamak, deniz ürünlerinin kokularını tespit etmek ve biyojenik amin tespit etmek için sensör geliştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılır [79].

2.14. ZnO (Çinko Oksit) Nanoçubuk

Bir boyutlu nanoyapılar termal ve elektriksel taşınımın ya da mekanik özelliklerin boyut küçültme ve kuantum sınırlaması üzerindeki etkisini araştırmak için kullanışlı malzemelerdir [80]. Ayrıca, elektronik, elektrokimyasal, optoelektronik ve elektromekanik nanocihazların üretiminde hem işlevsel birimler hem de ara bağlantılar olarak önemlidirler [81].

Bir boyutlu nanoyapılar içinde ZnO nanoçubuk nanoteknoloji alanındaki araştırmalar için en önemli nanomalzemelerden biridir [82]. Bir boyutlu ZnO nanoçubuk yüksek yüzey/hacim oranına sahip olması ve optik, elektriksel, termal özellikleri nedeniyle birçok uygulama için avantaj sağlamaktadır [83].

Optik, elektronik ve fotonik alanlarındaki dikkat çekici özellikleri nedeniyle ZnO nanoçubuklar güneş pilleri, UV lazerler, nanojenaratörler, fotodedektörler ve biyosensörler gibi birçok uygulama alanı için önemli malzemelerdir. Ayrıca bakteri ve virüs etkisizleştiricileri, böcek ilaçları, boyalar ve organik bileşikler gibi çevre kirleticilerinin uygun ışımada parçalanması için fotokatalizör olarak kullanılabilirler [8].

Bir boyutlu ZnO nanoyapıların önemli avantajları şunlardır:

- * Çeşitli alttaşlar üzerinde büyütülebilirler (şekilsiz olabilen ancak esnek veya biyolojik olarak parçalanabilir polimerler dahil) [84].
- * Büyütülmeleri için belirli avantajlar sağlayan çeşitli sentez yolları bulunur [85].
- * Nanoçubukların gerilimleri elastik gevşeme ile azaltılabilir [86].
- * Geniş bant aralığı, yüksek elektron hareketliliği, oda sıcaklığında fotoluminesans gibi benzersiz özellikleri bulunur [87].
- * Kuantum sınırlama, atomik olarak arayüzler sergileyen tek bir nanoçubukta çok ince katmanların heteroyapıları kullanılarak yapılabilir [88].
- * Boyut, bileşim, morfolojileri değiştirilerek ayarlanabilen bir optik bant aralığına sahiptirler [84].
- * İnsan vücudunda az miktarda çinko bulunduğu için biyouyumlu ve biyogüvenli bir malzemedir [89].

2.15. ZnO (Çinko Oksit) Nanoçubuk Büyütme Yöntemleri

ZnO nanoyapılarının sentezi için hidrotermal, sol-jel, solvo-termal, birlikte çöktürme, katı hal, elektro eğirme, şablon destekli büyütme, kimyasal buhar biriktirme vb. gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Çizelge 2.3) [90].

Çizelge 2.3. ZnO nanoyapı sentez yöntemleri, avantajları ve dezavantajları [57]

Yöntem	Yöntem Çeşitleri	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal	Hidrotermal Sol-jel Spin kaplama Kimyasal buhar biriktirme Elektrokimyasal Sprey piroliz	Nanoyapıların morfoloji, boyut ve geometrileri istenilen şekilde düzenlenebilir.	Çok sayıda yüzey aktif madde gerektirir. Bazı öncül maddeler zayıf çözünürlük gösterir. Sıcaklık ve pH stabilize sorunları yaşanabilir.
Fiziksel	Fiziksel buhar biriktirme Magnetron püskürtme Daldırma kaplama	Saf ve tek tip nanoyapılar üretilebilir. Uygulaması kolay yöntemlerdir.	Yüksek sıcaklık, basınç ve enerji gerektirir. Yüksek maliyetlidir.
Biyolojik	Bitki ekstraktları Mikroorganizmalar Biyokimyasallar	Düşük maliyetli ve daha az toksiktir.	Nanoyapıların boyut, şekil ve büyüme oranlarını düzenlemek zordur.

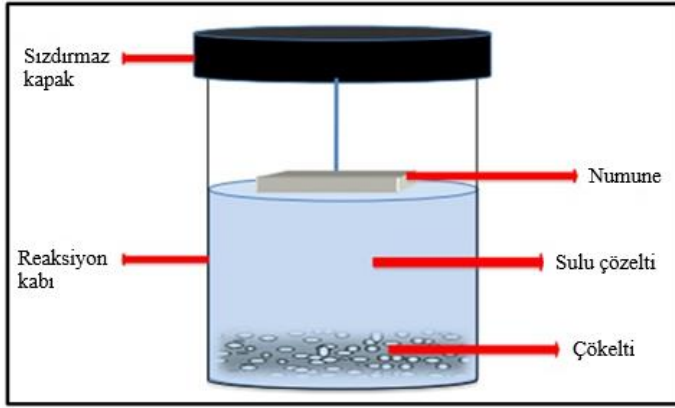
2.15.1. Hidrotermal yöntem

1970’li yıllardan itibaren genellikle kullanılan hidrotermal yöntem bir boyutlu nanoyapıların sentezinde kullanılan en iyi yöntemlerden biridir [91-92]. Hidrotermal yöntem basit ve kontrol edilebilme, yüksek ürün saflığı, düşük sıcaklıklarda hazırlama ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir [93-94].

Hidrotermal yöntem belirli bir sıcaklıkta ve basınçlı kaplarda sıvı çözelti içinde bir süre tutulan nanoyapıların kristal yapıya geçmesini hedefleyen bir yöntemdir [95]. Hidrotermal yöntemde deney koşulları ayarlanarak sentezlenmiş nanoyapıların kristallliği ve morfolojisi kontrol edilebilir böylece nanoyapıların optik özellikleri değiştirilebilir. Bu yöntem ile ZnO nanoparçacıklar, nanoçubuklar, nanoteller, nanotüpler, nanolevhalar, nanoşeritler, nanoyaylar ve çiçek görünümlü nanoyapılar elde edilebilir [96].

Bu yöntemde nanoyapı sentezlemek için teflon kap ve çelik otoklav kullanılır ayrıca, bir boyutlu nanoyapıların üretilmesi için tohum tabakasına sahip alttaşlara ihtiyaç vardır [91-92].

Hidrotermal büyütme yüksek basınç ve yüksek sıcaklık kontrollü ortamlarda uygulandığı gibi, sıcaklık kontrollü bir laboratuvar fırınında sıcaklığa dayanıklı ve ağzı kapalı bir reaksiyon kabında da uygulanabilir (Şekil 2.7) [63].



Şekil 2.7. Hidrotermal reaksiyon kabı [63]

Sıcaklığa dayanıklı reaksiyon kabı istenilen sıcaklıktaki laboratuvar fırınına yerleştirilerek basit bir hidrotermal büyütme aracı elde edilmiş olur. Sıcaklık ve basıncın etkisi ile reaksiyon kabı içindeki çözelti yüzeyinde bulunan örnek üzerinde kristal büyüme işlemi meydana gelir [63].

Hidrotermal yöntem ile büyütülmüş ZnO nanoçubuklar oksijen boşlukları nedeniyle kristal bozukluklara sahiptir ve bu doğal bozukluklara sahip nanoçubuklar geçiş metalleri ile katkılanılmadan fotokatalitik ışık sergileme özelliği gösterir [97-98].

Hidrotermal yöntem ile bir alttaş üzerinde ZnO nanoçubuk büyütme aşamaları şu şekildedir:

- * Belirli bir alttaş üzerine ince bir ZnO nanoparçacık tabakası ekilir. Tohum tabakası termodinamik bariyerin düşmesi nedeniyle nanoçubukların büyümesi için çekirdeklenmeyi sağlar [99].
- * Alkali reaktifler (hekzametilentetramin ((CH₂)₆N₄ veya NaOH) ve Zn²⁺ tuzunun (Zn(NO₃)₂ veya ZnCl₂) sulu çözeltisi öncül (büyüme çözeltisi) olarak kullanılır.
- * ZnO nanoparçacık ekilen alttaş belirli bir sıcaklıkta bir süre büyüme çözeltisinde tutulur.
- * Oluşan tohum tabakası yıkanır ve kurutulur [8].

Hekzametilentetramin ((CH₂)₆N₄) ve Zn(NO₃)₂ öncül olarak seçildiğinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon aşağıdaki denklemler ile özetlenebilir: [100].

- * Bozulma reaksiyonu: (CH₂)₆ N₄ + 6H₂O → 6HCHO + 4NH₃
- * Hidrotermal besleme reaksiyonu: NH₃ + H₂O ↔ NH₄⁺ + OH⁻
- * Aşırı doygunluk reaksiyonu: 2OH⁻ + Zn²⁺ → Zn(OH)₂
- * ZnO nanoçubuk büyüme reaksiyonu: Zn(OH)₂ → ZnO + H₂O

ZnO nanoçubukların büyümesi için önemli parametrelerden biri reaktanların aşırı doygunluğunun kontrol edilmesidir. Yüksek aşırı doygunluk seviyeleri çekirdeklenmeyi, düşük aşırı doygunluk seviyeleri ise kristal büyümeyi desteklemektedir [101]. Eğer kısa sürede çok fazla hidroksil iyonu (OH⁻) üretilirse, yüksek pH nedeniyle çözeltideki çinko iyonları (Zn²⁺) çöker ve bu nedenle ZnO nanoçubuk üretimine çinko iyonlarının (Zn²⁺) katkısı azalır. Sonuç olarak besleyici maddenin hızlı tüketimi ZnO nanoçubukların daha fazla büyümesini engeller [102]. Dolayısıyla çözeltideki hidroksil iyonu (OH⁻) konsantrasyonu tüm nanoçubuk üretim sürecinde düşük aşırı doygunluk seviyesini korumak için kontrol edilmelidir [8].

Hekzametilentetramin ((CH₂)₆N₄) reaksiyon sırasında;

- * Termal bozunma ile çöktürme reaksiyonu için hidroksil iyonu (OH⁻) sağlar [103].
- * Termal bozunmada azalan hidroksil iyonlarına karşı pH tamponu görevi görür [104].
- * ZnO nanoçubukların polar olmayan yüzlerine tutunarak çinko iyonlarının (Zn²⁺) yalnızca polar yüzeyden epitaksiyel büyümesini sağlar [99].

Hidrotermal yöntemin avantajları şunlardır:

- * Organik çözücülerin kullanılmasını ve ürünün ek işlenmesini (öğütme ve kalsinasyon) gerektirmediği için basit ve çevre dostu bir yöntemdir.
- * Başlangıç karışımının bileşimine, işlem sıcaklığına ve basıncına bağlı olarak çeşitli şekil ve boyutlarda kristallerin üretilmesini sağlar.
- * Yüksek derecede saf kristal ürün oluşur [59].

2.15.2. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda uygulanabilirlik, yüksek güvenilirlik, tekrarlanabilirlik, işlem kolaylığı, düşük maliyet, nanoparçacıkların morfolojisi ve fiziksel özelliklerinin kontrolünün basit olması gibi özellikleri nedeniyle ZnO nanoyapıların sentezi için en ilgi çekici yöntemlerden biridir [105-107].

Sol-jeller 1845 yılında M. Ebelman tarafından sentezlendiğinden beri bilinmektedir. İlk zamanlar sol-jel oluşturma işlemi tipik olarak kahve sıcaklığı olarak tanımlanmaktaydı. Bu kimyasal yöntem zamanla hem sıvı faz hem de katı faz içeren jel benzeri iki fazlı bir yapıya dönüşmüştür [105-107].

Sol-jel yöntemi yüksek yüzey alanına sahip nanomalzemeleri sentezlemek için yaygın olarak kullanılan ıslak kimyasal bir yöntemdir. Yüzey modifikasyonunda çok etkili olan sol-jel, bir alttaş yüzeyinin kararlı polimerik nanomalzeme ağı ile kaplanması için yeni bir yaklaşım sağlar [108]. Bu yöntem seramikler, ince film kaplamalar, nanoparçacıklar vb. gibi çeşitli malzemeleri sentezlemek için uygulanabilir [109].

Sol-jel yöntemi; hidroliz, yoğunlaştırma, olgunlaştırma, kurutma, kalsinasyon ve ısıtım işlem aşamalarından oluşur.

- * Sol oluşumu: Sol aynı çözücü içinde katı iyon parçacıklarının moleküler veya kolloidal bir süspansiyonu olabilir. Su veya inorganik tuzlarla karışabilen organik bir çözücüde metal organik reaktanın hidrolizi ile sol oluşur.
- * Jel oluşumu: Jel solden gelen çözücü buharlaşmaya başladığında ve geride kalan iyonlar veya parçacıklar oldukça uzayan bir ağda birbirine bağlanmaya başladığında oluşan yarı sert bir kütle olabilir. Yoğunlaşma ve solün polikondenzasyonu ile jel oluşumu sona erer.

Su yoğunlaşması: Hidrolize türler, serbest kalan suyu yoğunlaştırır.

Alkol yoğunlaşması: Hidrolize türler, alkolü serbest bırakan hidrolize olmayan türler ile yoğunlaşır.

Polikondenzasyon reaksiyonun gerçekleştiği jelin yedi günü geçebilen olgunlaşması, dökülen jellerde çatlakların önlenmesi için önemlidir.

- * Olgunlaşma: Bu işlem sırasında polikondenzasyon devam eder. Olgunlaşma yapıya, özelliklere ve gözenekliliğe göre değişir. Olgunlaşma sırasında gözeneklilik azalır ve kolloidal parçacıklar arasındaki mesafe artar.
- * Kurutma: Olgunlaştırma işleminden sonra kurutma gerçekleşir. Kurutma dökülen sıvının uzaklaştırılmasıdır. Aşırı kritik koşullarda kuruduktan sonra ağ çökmez bu nedenle arojeller oluşur. Ortam koşullarında ise termal buharlaşma ile gözenekler büzülür ve kserojeller oluşur.
- * Kalsinasyon: Nanoparçacıklar elde etmek için kalsinasyon yapılır. Kalsinasyon sırasında kserojeller 800 °C'ye ısıtılır. Jel ağının gözenekleri çöker ve kalan organik türler buharlaşır. Yüzeye bağlı OH⁻ grupları uzaklaştırılır ve jel yeniden hidrasyona karşı stabilize edilir. Kalsinasyon jelin yoğunlaşmasını ve ayrışmasını sağlar.
- * Isıtım işlem: Isıtım işlem ile nanomalzemeler toz, lif, film vb. gibi istenen biçimde şekillendirilir.

Sol-jel yönteminde son ürünü etkileyen öncül nedenler hidroliz hızı, olgunlaşma süresi, H_2O ile öncül arasındaki molar oran, kalsinasyon süresi ve pH gibi farklı etkenlerdir [110-113].

Sol-jel yönteminin avantajları şunlardır:

- * Bu yöntem ile tek boyutlu nanoyapılar üretilebilir.
- * Cam, cam-seramik veya seramik malzemelerin daha düşük sıcaklıkta sentezlenmesi sağlanabilir.
- * Metalik alt tabaka ile son kat arasında mükemmel yapışma sağlamak için ince bağ kaplaması üretilebilir.
- * Korozyona karşı koruma sağlamak için kalın kaplama üretilebilir.
- * Bu yöntem genellikle 200-600 °C'de soğuk sinterleme yeteneğine sahiptir.
- * İnorganik-organik kompozitler elde edilebilir.
- * Yüksek değişmezliğe sahip, çok bileşenli bir sisteme sahiptir [67].

2.15.3. Spin kaplama yöntemi

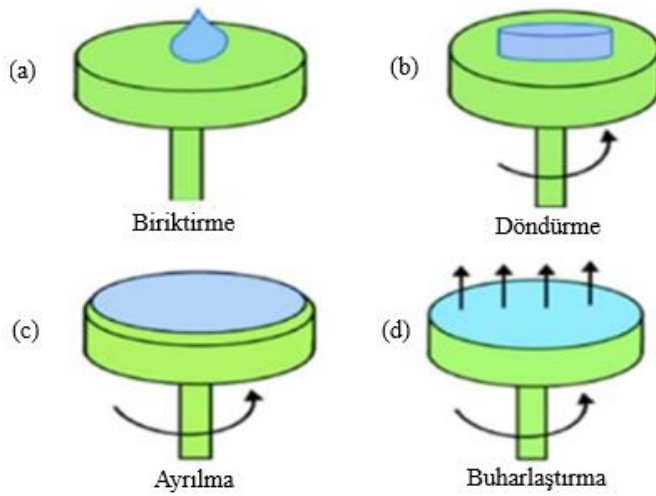
Spin kaplama yöntemi nanoparçacıklar, polimerler, biyomalzemeler vb. gibi malzemelerin düzgün ince filmlerini üretmek ve düz yüzeylere uygulamak için kullanılan en yaygın yöntemdir [114-116].

Spin kaplamanın ilk incelemesi elli yıldan daha fazla bir süre önce Emil ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar sabit açısal hızla dönen ince bir eksenel simetrik newton sıvısı filminin bir alttaş üzerinde yayılmasını ölçmüşlerdir [117].

Spin kaplama öncelikle boya ve zift kaplama için kullanılmıştır. Bu yöntem optik aynaların, renkli televizyon ekranlarının, entegre devrelerin ve veri depolamak için manyetik disklerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [115]. Ayrıca bu yöntem elde edilen düşük kalınlık değerleri nedeniyle genellikle cam veya kuvars yüzeyler üzerinde ince filmlerin üretiminde kullanılır [118].

Spin kaplama için kullanılan cihaza spin kaplayıcı veya döndürücü denir. İstenilen film kalınlığı elde edilene kadar sıvı, alttaşın kenarlarından dönerken dönüş devam eder. Uygulanan çözücü genellikle uçucudur ve buharlaşır bu nedenle, dönüşün açısal hızı ne kadar yüksek olursa film o kadar ince olur. Ayrıca filmin kalınlığı çözeltilerin ve çözücünün konsantrasyonuna da bağlıdır [119].

Spin kaplama yöntemi dört aşamadan oluşur bunlar; şekil 2.8’de gösterildiği gibi çözücünün biriktirilmesi, döndürülmesi, ayrılması ve buharlaştırılmasıdır [120].



Şekil 2.8. Spin kaplama aşamaları [120]

İlk üç aşama genellikle arka arkaya gerçekleşir. Fakat dördüncü aşama tüm süreç boyunca gerçekleşir [122]. Üçüncü aşama (akış kontrolü) ve dördüncü aşama (buharlaşma kontrolü) son kaplama kalınlığı üzerinde en fazla etkiye sahip oldukları için önemlidir [120].

* Biriktirme: Bu aşamada alttaş spin kaplayıcıya yerleştirilir ve kaplama malzemesi bir çözelti halinde alttaş yüzeyine damlatılır [120].

Statik dağıtım ve dinamik dağıtım olarak iki farklı dağıtım yöntemi bulunur. Statik dağıtım, alttaşın merkezinde veya yakınında küçük bir sıvı birikintisi biriktirmektir. Bu birikinti sıvının viskozitesine ve kaplanacak alttaşın boyutuna göre 1-10 cc arasında değişebilir. Daha yüksek viskoziteli veya daha büyük alttaşlar yüksek hızlı döndürme sırasında alttaşın tamamen kaplanmasını sağlamak için daha büyük bir sıvı birikintisine ihtiyaç duyar.

Dinamik dağıtım, alttaş düşük hızda dönerken biriktirme işlemidir. Bu işlemde genellikle yaklaşık olarak 500 rpm'lik bir hız kullanılır. Bu işlem sıvının alttaş üzerinde yayılmasını sağlar ve genellikle alttaşın tüm yüzeyini ıslatmak için çok fazla çözeltiye gerek olmadığından daha az malzeme kullanılmasını sağlar [116,119,122].

- * Döndürme: İkinci aşama alttaşın istenen dönüş hızına kadar hızlandırıldığı işlemidir. Bu aşama genellikle dönme hareketi ile alttaş yüzeyinden sıvı tahliyesi olarak tanımlanır. Alttaş yüzeyindeki ilk sıvı derinliği nedeniyle bu aşamada spiral girdaplar oluşabilir bunlar; alttaş giderek daha hızlı dönerken sıvı tabakasının uyguladığı eylemsizliğin neden olduğu bükülme hareketi sonucu oluşur. Sonuçta sıvı, alttaş ile bütün olarak dönecek kadar incelir ve sıvı kalınlığı farkı yok olur. İşlem sonunda alttaş istenen hıza ulaşır ve sıvı, viskoz kayma direncinin dönme ivmelerini tam olarak dengeleyecek kadar incelir [115]. Bu aşama için özgün dönme hızları sıvının ve alttaşın özelliklerine göre 1500-6000 rpm arasındadır. Bu aşama 10 saniyeden birkaç dakikaya kadar sürebilir. Seçilen döndürme hızı ve süresi son film kalınlığını belirler. Genellikle yüksek döndürme hızları ve uzun süreler ile daha ince filmler oluşturulur [123-124].
- * Kararlı sıvı çıkışı: Üçüncü aşama alttaşın sabit bir hızla döndüğü ve sıvı viskoz kuvvetlerinin sıvı inceltme hareketine hakim olduğu işlemidir. Bu aşama, kademeli sıvı incelmesi olarak tanımlanır. Sıvı incelmesi genellikle tümüyle tek biçimdedir ancak, uçucu çözücüler içeren çözeltilerde kaplama kalınlığı azaldıkça bunun kademeli olarak daha yavaş gerçekleştiğini görmek mümkündür [115].
- * Buharlaştırma: Dördüncü aşama alttaşın sabit bir hızla döndüğü ve solvent buharlaşmasının kaplama inceltme hareketine hakim olduğu işlemidir [115]. Tüm film kaplama işlemi boyunca spin kaplayıcının yüksek hızda dönüşünden dolayı gerçekleşir [125]. Aslında bu aşamada kaplama etkili bir şekilde jelleşir çünkü; çözücüler uzaklaştırıldıkça kalan çözeltinin viskozitesi artarak kaplamayı donduracaktır. Döndürme işlemi durdurulduktan sonra birçok uygulama kaplamanın ısıtılma işlem görmesini veya pişirilmesini gerektirir (cam üzerinde döndürme veya sol-jel kaplamalar) [116, 123-125]. Buharlaştırma işleminin süresi artırılırsa daha kalın film elde edilir bu da çözeltinin viskozitesinin ve konsantrasyonunun artacağı anlamına gelir. Bu nedenle çözelti oda sıcaklığında hemen buharlaşmalıdır [120].

Spin kaplama yönteminde en önemli etkenlerden biri tekrarlanabilirliktir. Döndürme işlemini tanımlayan değişkenlerdeki etkili değişiklikler kaplamada önemli değişimlere neden olabilir [122]. Spin kaplama yöntemi ile az sayıda çalışma olmasına rağmen, alttaşların ve kimyasalların kolay işlenmesi, kontrolü ve daha hızlı ince film üretimi gibi önemli avantajları vardır [112, 126].

Spin kaplama yönteminin avantajları şunlardır:

- * En önemli avantajı malzemelerin dönme hızını ve viskozite fotorezistini değiştirerek film kalınlığının kolayca değiştirilebilmesidir.
- * İnce tabakalar hızlı, kolay ve daha düzgün bir şekilde uygulanabilir.
- * Fiziksel buhar biriktirme ve diğer yöntemlere göre daha düşük maliyetlidir.
- * Diğer yöntemlere göre daha az malzeme kullanılır [115,127].

2.15.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, gaz fazı öncülerinin reaksiyonu ile ısıtılmış bir alttaş üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [67].

Bu yöntemde bir alttaş genellikle katı birikintiler üretmek için alttaş yüzeyinde reaksiyona giren tekli veya çoklu uçucu öncül çözeltilere maruz bırakılır. Herhangi bir uçucu yan ürünü reaksiyondan çıkarmak için bir taşıyıcı gaz kullanılır [128-129]. Biriktirme sıcaklığı genellikle 800-1000 °C arasındadır. Bu işlemde, kaplama keskin kenar bileşenlerini de sınırlayan soğutma sırasında oluşan termal genleşme uyuşmazlığı gerilimleri nedeniyle kalınlık yaklaşık 10 µm ile sınırlıdır [130-131].

Son yıllarda geliştirilen ZnO nanoçubukların hazırlanmasında genel olarak kullanılan bir yöntem olarak, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenen nanoçubuk dizileri rapor edilmiştir [132].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Zn buharı oluşturmak için yüksek sıcaklıkta Zn içeren bir reaktanın ısıtılmasından ve birçok kimyasal reaksiyondan sonra alttaş üzerinde biriken ZnO üretilir [133].

Yani, buhar katalizörün altına yerleştirilir böylece tohum tabakası buhar içinde doymuşlaştıncaya kadar konsantre olur. Bu sırada, buhar alttaş üzerinde reaksiyona girer, hedef ürün kademeli olarak katılaşır ve katalizör nedeniyle büyür [132]. Kullanılan reaktant malzemelere göre reaksiyon sıcaklığı 600-1200 °C arasında değişmektedir [133].

ZnO nanoyapısının boyutu ve morfolojisi sentez sıcaklığından, sentez basıncından, oksijen içeriğinden ve tüp içindeki alttaşın konumundan etkilenir. Yüksek sıcaklıkta kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenen ZnO, yüksek kristal kalitesine sahiptir ancak, yüksek sıcaklık alttaşla zarar verebilir ve bu da onu bazı esnek polimer alttaşlar için uygunsuz hale getirebilir [134-135].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin iyi yapışma ve yüksek kaplama dayanıklılığı gibi avantajları vardır. Ancak yüksek sıcaklık işlemi, keskin kenar kaplamanın zor olması, sınırlı miktarda malzeme kaplanabilmesi, işlem sürecinde uygulanması gereken basınç, kullanılan gazların yanıcı-patlayıcı olması ile ilgili çevresel kaygılar ve yüksek maliyet gibi dezavantajları bulunmaktadır [67].

2.15.5. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, kaplamanın fiziksel bir işlem ile üretildiği basit kaplama işlemidir. İki çeşidi vardır bunlar; buharlaşma ve püskürtmedir. Her iki çeşitte de kaynak malzeme bir katı olabilir. Basit bir kaynaktan bileşik kaplamaları biriktirmek için bir reaktif de kullanılabilir [136-137].

Fiziksel buhar biriktirme yönteminin yoğun ve yapışkan kaplamalar ile basit ve bileşik kaplamalar yapabilme, düşük biriktirme sıcaklığı ve mükemmel işlem kontrolü gibi avantajları vardır. Ancak yüksek maliyetli vakum işlemleri, işlenebilir sınırlı bileşen boyutu ve düşük kaplama oranları gibi dezavantajları bulunmaktadır [67].

2.15.6. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, elektrodpozisyon değişkenlerini kontrol ederek farklı alttaşlarda biriken tabakanın kalınlığını, yapısını ve kimyasal bileşimini hassas bir şekilde kontrol edebilen bir yöntemdir [132]. Elektrokimyasal biriktirme yönteminde, kapalı bir döngüde çinko iyonları içeren bir elektrolit çözeltisi kullanılır. Katot ve anota voltaj uygulandığında, elektrolit çözeltisinde elektron transferi ve kimyasal reaksiyon gerçekleşir böylece alttaş üzerinde hedef ZnO nanoyapıları elde edilir [133].

Bu yöntem basit kullanım, zamandan tasarruf ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle genellikle ZnO nanoçubuk dizileri hazırlamak için kullanılır [132]. Ayrıca, biriktirilen ZnO nanoçubukların morfolojisi, kalınlığı ve özellikleri biriktirme süresi, iyonik konsantrasyon ve uygulanan voltaj sinyali gibi elektrokimyasal değişkenler ayarlanarak kontrol edilebilir [138].

ZnO nanoçubukların elektrokimyasal biriktirimi iki aşamadan oluşur bunlar; kristalin çekirdeklenmesi ve büyümesidir. Çekirdeklenme ve büyüme hızı ZnO nanoçubukların yoğunluğunu ve uzunluğunu etkiler. Çekirdeklenme hızı daha hızlı olduğunda, ZnO nanoçubukların yoğunluğu artar ve büyüme oranı daha hızlı olduğunda da ZnO nanoçubukların uzunluğu artacaktır [139].

Ancak, elektrolit karmaşıklığı ve ZnO nanoyapıların büyümesindeki diğer kimyasal reaksiyonların varlığından dolayı, sentetik ZnO nanomalzemelerin kimyasal bileşimi tek tip değildir ve bu nedenle hazırlanan ZnO nanoçubukların kristal kalitesi önemli ölçüde etkilenir [133].

2.15.7. Daldırma kaplama yöntemi

Daldırma kaplama yöntemi, genellikle çeşitli endüstrilerde imalatla kullanılan basit ve etkili bir yöntemdir. Araştırma ve geliştirme kapsamında, amaca yönelik daldırma kaplama kullanılan ince filmlerin üretimi için önemli bir kaplama yöntemi haline gelmiştir. Yöntem geliştirildiğinde, tek tip filmler üretmek için kullanılabilir ve film kalınlığı gibi önemli etkenler kolayca kontrol edilebilir [106].

Daldırma kaplama yönteminin avantajları şunlardır:

- * Hazırlanması kolaydır.
- * Hazırlama ve bakım maliyeti düşüktür.
- * Yüksek homojenliğe ve nanometre pürüzlüğüne sahip filmler üretilebilir [140-141].

2.15.8. Sprey piroliz yöntemi

Sprey piroliz yöntemi istenilen türde ince film üretmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu filmler sensörler, güneş pilleri vb. gibi çeşitli cihazlarda kullanılabilir [142-143]

Sprey piroliz yönteminde, üretilmek istenen malzemenin tuzları homojen bir çözelti haline getirilir. Elde edilen çözelti farklı atomizasyon yöntemleri ile uygun sıcaklığa getirilen alttaş üzerine püskürtülür. Püskürtme sırasında oluşan damlacıklar alttaş üzerine tutunur ve istenilen yapı oluşur [64].

Bu yöntem genellikle ince veya kalın filmleri ve seramik kaplamaları oluşturmak için yapılan araştırmalarda dikkate alınan bir işlemdir [142-143].

Sprey piroliz yönteminin avantajları şunlardır:

- * Herhangi bir malzemedan film hazırlamak için kolay ve düşük maliyetli bir yöntemdir [142-143]
- * Çok katmanlı filmler de kolayca hazırlanabilir [144-145].

Ancak, sprej piroliz yönteminde hazırlanacak yapının özellikleri püskürtülen damlacıkların hızını etkileyen etkenler (mesafe, açı vb.), püskürtme hızı, süresi vb. gibi değişkenlerden etkilenmektedir [64]. Ayrıca, hazırlanan yapıyı yeniden ölçeklendirmek kolay değildir ve genleşme sıcaklığının belirlenmesi zordur [144-145].

2.15.9. Buhar taşıma yöntemi

Buhar taşıma yöntemi, nanoyapıların oluşum sürecindeki değişime göre buhar-katı veya buhar-sıvı-katı olarak adlandırılan ve ZnO nanoyapılarının hazırlanması için kullanılan bir yöntemdir [146]. Bu yöntem Wagner ve Ellies tarafından 1960'lı yıllarda mikrometre derecesinde whiskler üretmek için geliştirilmiştir [147].

Bu yöntemde genellikle katı bir malzeme bir taşıma maddesi ile birlikte buharlaştırılır ve hedef alttaşlar üzerinde biriktirilir. Sonra öncüller bir kuvars tekneye yüklenir ve alttaş öncül malzemelerin akış yönünde yerleştirilir. Daha sonra tüm düzenek bir tüp fırının içine yerleştirilir ve sabit inert gaz akışı altında belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır [148].

Buhar-katı yöntemi ile genellikle nanoçubuklar, nanoteller, nanokemerler vb. gibi nanoyapılar üretilebilir. Bu yöntemde kullanılan çinko buharı ve oksijen buharı uçucudur, bu nedenle birbirleri ile etkileşerek ZnO nanoçubuklarını oluşturur [146,149].

Sıvı taşınımı yönteminde sıvı taşınması için bir katalizör ile oluşan yoğunlaşmanın sıvılaşması sağlanır. Bu yöntemde sıcaklığın 700-950 °C olması, yanıcı-patlayıcı gazların kullanımı ve malzemelerin maliyeti yöntemin dezavantajlarıdır [64].

2.15.10. Magnetron püskürtme yöntemi

Magnetron püskürtme yöntemi genellikle Zn veya ZnO hedef malzemesini bombardıman etmek için oksijen plazmasını kullanan ve alttaş üzerinde ZnO biriktirerek ZnO filmi üretmek için kullanılan bir yöntemdir [150].

Bu yöntemin alttaşın düşük sıcaklık artışı, hızlı biriktirme, yüksek yoğunluk ve bağ kuvveti gibi avantajları vardır. Hazırlanan ZnO filmin kalınlığı, morfolojisi ve özellikleri kavite basıncı, alttaş sıcaklığı ve kaplama süresi düzenlenerek kontrol edilebilir. Ancak magnetron püskürtme yöntemi ile üretilen ZnO'nun zayıf homojenlik, yüzey pürüzlülüğü ve yetersiz yoğunluk gibi sorunları vardır [150].

2.5.11. Yeşil sentez yöntemi

Yeşil sentez toksik kimyasallar olmadan mikroorganizmalar, mantarlar ve bitkiler kullanılarak nanoparçacıkların sentezlenmesidir. Bu yöntem çevre dostu, düşük maliyetli ve biyouyumlu olması nedeniyle kimyasal ve fiziksel yöntemlere bir alternatiftir [151]. Bu yöntemde kullanılan mikrobiyal veya bitki ekstraktları stabilize edici ve indirgeyici maddeler olan fitobileşenleri serbest bırakır, bu sayede endüstriyel kimyasallara olan bağımlılık azalır [71].

2.16. Şeker Hastalığı (*Diabetes mellitus*)

Şeker hastalığı (*Diabetes mellitus*), 21. yüzyılın zorlu bir sağlık sorunudur. 2014 yılında yapılan bir araştırmaya göre, dünya çapında 422 milyon kişi şeker hastasıdır, bu kişilerin çoğunluğu düşük veya orta gelirli ülkelerde yaşamaktadır ve hasta sayısı sürekli artmaktadır [152]. Şeker hastası sayısının artmasının temel nedeninin beslenme alışkanlıklarındaki değişiklikler, hareketsiz bir yaşam ve obezite olduğu düşünülmektedir [153].

Şeker hastalığı, kronik böbrek hastalığı ve kardiyovasküler hastalıklar başta olmak üzere diğer kronik hastalıkların ana nedenidir. Ayrıca özellikle yetişkinlerde görülen körlüğün nedeni şeker hastalığıdır ancak, hastaların neredeyse yarısı teşhis edilememiştir [152].

Şeker hastalığı yılda 1,6 milyon ölümle dünyada önde gelen ölüm nedenlerinden biri olduğu için araştırmalar önem kazanmıştır. Şeker hastalığının neden olduğu ölümleri azaltmak için 30 Haziran 2021'de yayınlanan kardiyovasküler hastalıklar ve diyabet yönetimi için DSÖ öncelikli tıbbi cihazlar listesi (DSÖ Kardiyovasküler Hastalıklar ve Diyabetin Yönetiminde Öncelikli Tıbbi Cihazlar Listesi), politikacıların ve sağlık hizmeti sağlayıcılarının diyabet için tıbbi cihazların seçimine ve tedarikine öncelik vermesine yardımcı olacaktır. Bu liste birincil bakım olanaklarından son derece uzmanlaşmış hastanelere ve hipo veya hiperglisemik acil durumlar için ihtiyaç duyulan cihazlara kadar diyabet teşhisi ve tedavisi için gerekli olan birçok cihazı içerir. Dünya çapında sağlık harcamalarının %12'si diyabet için harcanmaktadır. Bu nedenle düşük maliyetli teşhis ve izleme cihazları dikkat çekmektedir [152].

Genel olarak tip 1 ve tip 2 olmak üzere iki ana diyabet türü bulunmaktadır. Tip 1 diyabet pankreastaki langerhans adacıklarından gelen beta hücrelerinin glukozu hücreler arasında hareket ettirmek için yeterli miktarda insülin üretemediği, yüksek açlık glukozu olarak nitelendirilen, yaygın kronik, metabolik bir hastalıktır ve kan şekeri seviyesinin 4,0 – 5,5 mmol/L arasında tutulması gereklidir [154].

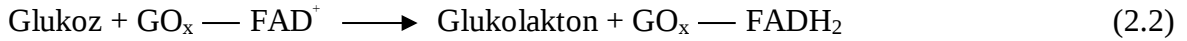
Vücut kan şekeri seviyesini bu değerler arasında tutamadığında ve tedavi edilmediğinde fizyolojik komplikasyonlara ve hayati organlarda ciddi hasarlara neden olan hipoglisemi veya hiperglisemi meydana gelir. Teşhis edilmemiş bir kişide tip 1 diyabet belirtileri arasında, polidipsi (susuzluk), poliüri (aşırı idrara çıkma), yorgunluk, sürekli açlık ve kilo kaybı sayılabilir. Tip 1 diyabet önlenemez ancak, izlenmesi bu hastalığa sahip insanlar için önemlidir [152].

Tip 2 diyabet ise hücrelerin insüline gereken yanıtı verememesi veya insülin üretememesi sonucu oluşan metabolik bir hastalıktır. Bu nedenle insülin-glukoz dengesini düzenlemek ve kandaki glukoz konsantrasyonunu dar bir aralıkta (0,8 - 1g/L) tutmak önemlidir [155]. Tip 2 diyabet dünyada en yaygın olan diyabet türüdür ve tüm vakaların %85 - 90'ını oluşturur [156]. Tip 1 diyabetin aksine sağlıklı beslenme, düzenli egzersiz, kan basıncı ve lipidlerin kontrolü ile daha kolay yönetilir ancak, yine de insülin gerekebilir. Buna rağmen tip 2 diyabetin düzensiz kan şekeri ve insülinin doğru yönetimiyle önlenebileceğini gösteren uluslararası bulgular bulunmaktadır. Tip 2 diyabetin önlenmesi kardiyovasküler hastalıklar, körlük ve böbrek yetmezliği gibi durumların riskini önemli oranda azaltacaktır [157-158].

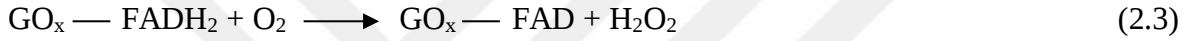
Şeker hastalarında insülinin üretildiği pankreasın glukozu hücrelere taşımak için giderek daha fazla insülin üretmesi gerekir. Zamanla pankreas bu durumdan zarar görür ve yeterli insülini üretemez. Ayrıca uzun süreli yüksek kan şekeri böbreklere, gözlere ve diğer organlara zarar verebilir [159-160]. Bu nedenle hastalara uygun dozlarda insülin verilmesi ve glukoz düzeyinin düzenli olarak takip edilmesi hayati önem taşımaktadır [154].

2.17. Glukoz Biyosensörleri

Glukoz biyosensörlerinin temel kavramı immobilize glukoz oksidaz (GO_x)'in, β -D-glukozun glukonik asit ve hidrojen peroksit üreten moleküler oksijen tarafından oksidasyonunu kataliz etmesine dayanmaktadır [161]. GO_x 'in bir katalizör olarak çalışabilmesi için bir redoks kofaktörü olan flavin adenin dinükleotidi (FAD) gereklidir. FAD ilk elektron alıcısı olarak çalışır ve $FADH_2$ 'ye indirgenir.



Kofaktör, oksijen ile reaksiyona girerek hidrojen peroksitlerin oluşumuna yol açar ve yeniden üretilir.



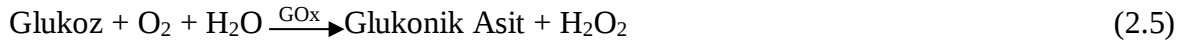
Hidrojen peroksit bir katalizör platin anot ile oksitlenir. Elektrot, elektron transferlerinin sayısını kolayca tanır ve bu elektron akışı kandaki glukoz moleküllerinin sayısı ile orantılıdır [162].



1968 yılında Müller tarafından *Aspergillus niger* özlerinde keşfedilen glukoz oksidaz (GO_x) enzimi geniş pH aralığında çalışabilir olması, yüksek seçiciliğe sahip olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması gibi özellikleri nedeniyle glukoz biyosensörleri için standart enzim olarak kullanılmaktadır [163].

Glukoz seviyelerini belirlemek için 1962 yılında Clark ve Lyons tarafından ilk biyosensör üretilmiştir [164]. Bir oksijen elektrodu, bir iç oksijen yarı geçirgen kısım, ince bir GO_x tabakası ve bir dış zardan oluşan bu biyosensör oksijen elektrot sensörü olarak isimlendirilmiştir [11]. Sensörde ölçülen oksijen konsantrasyonundaki azalma glukoz konsantrasyonu ile orantıdır [153].

Bu glukoz biyosensörü aşağıdaki kimyasal reaksiyona dayanmaktadır.



Bu reaksiyonda GO_x glukozun glukonik asite oksidasyonunu kataliz eder. Elektrotta ise aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir [165].



1962 yılında ilk glukoz biyosensörü icat edildikten sonra, Updike ve Hicks GO_x 'in immobilizasyonunu ve stabilizasyonunu sağlayarak elektrokimyasal olarak basitleştirilmiş bir glukoz ölçümü yapmıştır [166-167]. Ayrıca, GO_x 'in bir oksijen elektrodu üzerinde poliakrilamid jel içinde immobilizasyonunu önermişlerdir ve biyo-akışkan bir sistemde glukoz konsantrasyonunu ölçmüşlerdir [166].

Clark'ın yöntemini kullanan ilk ticari glukoz biyosensörleri 1975 yılında üretilmiştir ve bu sensörler glukozun ölçümü için hidrojen peroksitin amperometrik tespitine dayanmaktadır. Hidrojen peroksit oluşumu kolayca ölçülebilir ancak, amperometrik ölçümün seçiciliğini artırmak için yüksek bir işlem potansiyeline ihtiyaç duyması nedeniyle yüksek maliyet gerektirmektedir [153,168]. Bu nedenle bu glukoz biyosensörleri sadece klinik laboratuvarlarda kullanılmıştır [153].

Glukoz biyosensörleri 1980'li yıllarda biyoteknolojiye artan önemi gösteren popüler bir araştırma alanı olmuştur. İlk üretilen glukoz biyosensörlerinin sınırlamalarını gidermek için enzim elektrodunun yüzeyine redoks aracılığıyla yerleştirilmiştir ve ikinci nesil glukoz biyosensörleri olarak adlandırılan redoks-aracı tabanlı glukoz biyosensörleri geliştirilmiştir [169-171]. Sensörlerin performansını geliştirmek için kinin, tiyoin, ferrosen, ferrisiyanür, tetrasiyanokinodimetan, tetratiyafulvaren, metil viologen ve metilen mavisi gibi elektron aracılığıyla kullanılmıştır [170-173]. Ayrıca, GO_x redoks merkezi ile elektrot yüzeyi arasında elektron aktarımını kolaylaştırmak için elektron ileten redoks hidrojenleri ile GO_x 'in enzim kablolanması, elektron grupları kullanılarak GO_x 'in kimyasal modifikasyonu ve nanomalzemelerin elektrik bağlayıcıları olarak uygulanması gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır [168, 174-176].

1987 yılında Medisense Inc. tarafından diyabet hastalarının kendi kendini izleyebilmesi için ferrosen türevi içeren ve bir kalem boyutunda olan ilk elektrokimyasal kan glukoz monitörü ExacTech ismiyle tanıtılmıştır [177]. Bu başarı diyabet hastaları için bir devrime neden olmuştur. Piyasada bulunan çoğu ticari glukoz biyosensörlerinde ferrosen veya ferrisiyanür araçları kullanılmaktadır ve çalışma şekilleri önemli ölçüde ExacTech ölçüm cihazı ile aynıdır [153].

1990'lı yıllarda reaktifsiz ve enzim ile elektron arasında araçlar olmadan doğrudan transfere dayanan üçüncü nesil glukoz biyosensörleri üretilmiştir. Bu sensörlerde yüksek toksisiteye sahip araçlar yerine elektrot, yük transfer komplekslerine dayalı organik iletken malzemeler kullanılarak doğrudan elektron transferi gerçekleştirilmektedir [178-179]. Üçüncü nesil glukoz biyosensörleri kan glukoz seviyelerinin sürekli olarak in vivo izlenmesi için implante edilebilir iğne tipi cihazlara öncülük etmiştir. Ayrıca, bu biyosensörlerde araçların bulunmaması üstün seçicilik sağlamaktadır (Çizelge 2.4) [11].

Çizelge 2.4. Glukoz biyosensörlerinin tarihçesi [11]

Nesil	Olay
1.Nesil	1962- İlk glukoz biyosensörünün üretilmesi (Clark ve Lyons)
1.Nesil	1967- İlk pratik basitleştirilmiş glukoz biyosensörünün üretilmesi (Updike ve Hicks)
1.Nesil	1973- Hidrojen peroksit tespitine dayalı glukoz-enzim biyosensörünün üretilmesi
1.Nesil	1975- İlk ticari glukoz biyosensörünün üretilmesi
2.Nesil	1982- İnvivo glukoz izlenmenin gösterilmesi
2.Nesil	1984 - İlk ferrosen aracılı amperometrik glukoz biyosensörünün üretilmesi
2.Nesil	1987 - İlk kişisel glukoz biyosensörünün üretilmesi
3.Nesil	1999 - Ticari bir invivo glukoz biyosensörünün üretilmesi
3.Nesil	2000 - Giyilebilir noninvaziv glukoz biyosensörünün üretilmesi

2.18. ZnO (Çinko Oksit) Nanoçubuk Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Nanoyapı temelli son derece hassas glukoz biyosensörlerinin geliştirilmesi için önemli çalışmalar yapılmıştır. Nanomalzemeler, optik algılama için elektrokimyasal algılamadan daha kullanışlı olan artan yüzey-hacim oranı nedeniyle DNA, glukoz vb. gibi biyolojik hedeflere daha duyarlı yanıt verir [180].

Birçok biyosensör nanomalzemeleri arasında ZnO, biyokimyasal stabilitesi, yoğun fotoluminesans gibi önemli optik tepkisi ve toksik olmaması nedeniyle en iyi nanomalzemelerden biridir. Ayrıca, ZnO protein ve glukoz gibi malzemelerinin adsorpsiyonunu kolaylaştıran yaklaşık 9,5'lik yüksek bir izoelektrik noktasına sahiptir [180].

Wei A. ve ark. (2006) hidrotermal yöntem kullanarak standart altın elektrot üzerinde geliştirilen ZnO nanoçubuklar ile glukoz oksidazın immobilizasyonuna dayalı bir glukoz biyosensörü üretmiştir. Glukoz içeren ve içermeyen GO_x/ZnO nanoçubuk/Au elektrodunun döngüsel voltametri sonucunu gözlemlemişlerdir ve döngüsel voltagramın 5 mM glukoz eklendiğinde önemli ölçüde değiştiğini bulmuşlardır. Geliştirilen biyosensör $23,1 \mu A/mMcm^2$ gibi büyük bir hassasiyet ve 5 saniyenin altında hızlı bir tepki süresi göstermiştir. Ayrıca, 0,01 ve 3,45 mM arasında doğrusal aralık, 0,01 mM tespit limiti ve 2,9 mM görünür michaelis-menten sabiti göstermiştir [181].

Wei Y. ve ark. (2010) hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubukların yüzeyinde Au nanokristaller geliştirerek ZnO/Au hibrit bir nanokompozit üretmiştir. Glukoz biyosensörünün üretimi, gluteraldehit ve nafion çözeltileri kullanılarak çapraz bağlama yöntemi ile glukoz oksidazın ZnO nanoçubuk/Au hibrit nanokompozit üzerine hapsedilmesiyle yapılmıştır. GEC/ZnO/Au/ GO_x /Nafion elektrodunun döngüsel voltametri çalışması sonucunda biyosensör $1492 \mu A/mMcm^2$ gibi yüksek bir hassasiyet, 5 saniye içinde hızlı tepki, 10 mM tespit hızı ve 0,41 mM görünür michaelis-menten sabiti göstermiştir [182].

Fatemi H. ve ark. (2012) glukoz tespiti için sulu sol- jel yöntemi ile hazırlanan oldukça gözenekli biyomorfik ZnO nanoyapısına dayalı bir elektrokimyasal biyosensör üretmiştir. Camsı karbon elektrodu, elektrodun önceden işlenmiş yüzeyine nafion damlatılarak modifiye edilmiştir ve daha sonra nafion ile modifiye edilmiş, yüzeyine gözenekli ZnO ve glukoz oksidaz dökülmüştür. GO_x sızıntısını önlemek için nafion Nafion/ZnO- GO_x 'in yüzeyine damlatılmıştır. Nafion gözenekli S-ZnO nanoyapılı Nafion/ZnO- GO_x /Nafion/GC elektrodu $23,4 \mu A/nMcm^2$ gibi yüksek bir hassasiyet, 7 saniyelik bir yanıt süresi ve $3,9 s^{-1}$ civarında glukoz oksidaz elektron transfer hız sabiti göstermiştir [183].

Soejima ve ark. (2013) bakır (Cu-Zn alaşımı) plakalar üzerinde tek adımlı ve düşük sıcaklıklı bir yöntem kullanarak CuO-Zn nanokompozit dizilerini sentezlemiştir. Sentezlenen bu nanodiziler ZnO nanoçubuk ve CuO nanoçiçeklerden oluşmaktadır. Bu nanokompozit bazlı enzimatik olmayan sensör elektrotları, glukoz oksidasyonu sırasında elektrokatalitik olarak aktif olduğu için sensör hızlı yanıt, düşük tespit limiti ve yüksek hassasiyet göstermiştir [184].

SoYoon ve ark. (2014) CuO nanoyaprak-ZnO nanoçubukların hiyerarşik yapılarını sentezlemiştir ve bunları enzimatik olmayan bir glukoz sensörü üretmek için Cu alttaşlarına bağlamıştır. Glukoz oksidasyonu sırasında NaOH tampon çözeltisinde nanohibrit kompozit (CuO nanoyaprak-ZnO nanoçubuk) mükemmel elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Bu mükemmel performans yüksek elektroaktif yüzey alanı sağlayan CuO nanoyaprak ve ZnO nanoçubukların sinerjik etkisinden kaynaklanmıştır. Ayrıca sensör düşük çalışma potansiyeli, iyi seçicilik, düşük tespit limiti ve kararlı yanıtlar göstermiştir [185].

Anusha ve ark. (2014) glukoz tespiti için kitosan (CS)-Pt nanoparçacıklar ile dizayn edilmiş gözenekli ZnO nanoyapı tabanlı enzimatik biyosensör geliştirmiştir. GO_x immobilize ZnO-Pt-CS tabanlı biyosensör, $100 \mu M - 2 mM$ glukoz doğrusal aralığında $62,14 \mu A mM^{-1}cm^{-2}$ gibi iyi bir hassasiyet ve $16,6 \mu M$ 'lık tespit limiti göstermiştir [186].

Usha ve ark. (2016) insülinoma testinde ve hipoglisemik durumlarda kullanılması amacıyla kan dekstrozu seviyesinin tespiti için Ag/ZnO nanoçubuk/GOx kullanılan bir fiber optik sensör üretmiştir. Sensör, fiberin kaplanmamış bölümünü bir Ag tabakası ve hidrotermal yöntemle büyütülmüş ZnO nanoçubuklar ile kaplanarak üretilmiştir. ZnO nanoçubuklar, hassasiyet geliştirmek için yüksek indeksli bir ortam ve GOx enzim immobilizasyonu için bir matriks görevi görmüştür. ZnO nanoçubuklar yüksek izoelektrik noktası nedeniyle, yüzey alanlarına ve enzim kütesine bağlı olarak GO_x'i fiziksel olarak absorbe edebilmiştir. GO_x ve dekstrozu arasındaki enzimatik reaksiyon, ZnO nanoçubukların dielektrik sabitini değiştirmiştir ve bu da rezonans dalga boyunda bir kaymaya neden olmuştur. ZnO'nun farklı yapılarına, yani ZnO nanoparçacıklarına, ZnO ince filme (12 nm) ve GOx'in immobilizasyonu için ZnO nanoçubuklara dayanan sensörün performansını netleştirmek için birçok kontrol deneyi yapılmıştır. ZnO ince filmlili dekstrozu sensörünün rezonans dalga boyundaki kaymalar 7,5 nm iken, ZnO nanoparçacıklı sensör yalnızca 6 nm civarında kayma göstermiştir. ZnO nanoçubuklu dekstrozu sensörü ise rezonans dalga boyunda yaklaşık 64 nm civarında kayma ile önemli bir fark göstermiştir [187].

Ahmad ve ark. (2017) dikey olarak yönlendirilmiş ZnO nanoçubukları kullanarak enzimatik olmayan bir glukoz biyosensörü üretmiştir. ZnO nanoçubuklar, biyosensörün performansını arttırmak için Fe₂O₃ ile modifiye edilmiştir. ZnO nanoçubuklar, katalizör yüklemesi için mükemmel bir yüzey alanı sağlamıştır. Sensör, 18 mM'a kadar doğrusallık, iyi bir seçicilik ve lineer aralıkta 12 µm'lik bir tespit limiti ile mükemmel katalitik aktivite göstermiştir. Sensör, fare tam kan ve serum örneklerinde glukozu tespit etmek için kullanılmıştır [188].

Zong ve Zhu (2018) ZnO nanoçubukları kullanarak bir glukoz biyosensörü bildirmiştir. Kaynak ve drenaj mikroelektrotları arasındaki yarı iletken ZnO nanoçubuklar, AC elektrik alanı destekli hidrotermal büyütme yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Üretilen sensör, 1,6 mA/(µm-cm²) yüksek hassasiyet ve 1 µm algılama limiti ile 180 µm²'lik bir algılama alanı göstermiştir [189].

Jung ve ark. (2018) enzimatik olmayan glukoz biyosensörü geliştirmiştir. Kaynak ve drenaj arasında büyütülen ZnO nanoçubuklar, püskürtme yoluyla NiO kuantum noktaları ile modifiye edilmiştir. Sensör, $13,14 \mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ ve $7,31 \mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ 'lik yüksek hassasiyet ile $0,001 - 10 \text{ mM}$ ve $10 - 50 \text{ mM}$ 'lık geniş bir lineer dinamik aralık göstermiştir. Sensör, insan tam kan ve serum örneği analizinde kullanılmıştır [190].

Ridhuan ve ark. (2021) ortalama boyutu 40 nm olan Pt nanodendritlerin kimyasal indirgeme tekniği ile hazırlandığı enzimatik glukoz biyosensörü için Pt nanodendritleri ile dizayn edilmiş ZnO nanoçubuklarını kullanmıştır. GO_x immobilize kompozit tabanlı biyosensör $0,05 - 1 \text{ mM}$ glukoz lineer aralığında $98,34 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ hassasiyet, $30 \mu\text{M}$ 'lık düşük tespit limiti ve 1 aylık yeterli stabilite göstermiştir. Sensör insan kan örneklerinde glukoz tespiti ile doğrulanmıştır [191].

Awais ve ark. (2021) dikey olarak hizalanmış Au-ZnO nanoçubuk tabanlı enzimatik olmayan glukoz biyosensörünü üretmiştir. Bu glukoz sensörü $0,001 - 15 \text{ mM}$ 'lık lineer bölgede $4416 \mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ gibi yüksek bir hassasiyet, $0,12 \mu\text{M}$ 'lık bir limit tespiti, 15 günlük yeterli bir stabilite ve tekrarlanabilirlik göstermiştir. Bu sensörün uygulanabilirliği insan kan örneklerinde glukoz tespiti ile değerlendirilmiştir. Gelişmiş yüzey alanına sahip ayırt edici altıgen Au-ZnO nanoçubuklar, glukoz oksidasyonuna yönelik elektrokimyasal özellikleri geliştirmiştir [192].

Zhou ve ark. (2022) glukozun tespiti için altıgen yapıları ZnO nanoçubuklar ile modifiye edilmiş, esnek, enzimatik olmayan bir elektrokimyasal biyosensör üretmiştir. ZnO nanoçubuklar bükülebilir, paslanmaz çelik tel elek elektrot üzerinde hidrotermal yöntem ile büyütülmüştür. Sensörün glukozla yönelik elektro-katalitik özellikleri, ZnO nanoçubuklarda deliklerin oluşumunu desteklediği ve böylece hidroksil miktarını artırdığı için, algılama deneyleri sırasında ultraviyole işlemi ile gözle görünür şekilde artırılmıştır. Sonuç olarak, daha fazla hidroksil glukoz ile reaksiyona girmiştir ve glukoz biyosensörünün elektron verimi önemli derecede artmıştır. Böylece, glukoz biyosensörünün hassasiyeti $36,4 \mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 'den $91,8 \mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 'ye yükselmiştir. Doğrulama insan serum örneklerinde glukoz konsantrasyonlarının başarılı bir şekilde saptanması ile yapılmıştır [193].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler

Nanoçubukların sentezinde kullanılan kimyasal maddelerden monoetanolamin, hekzametilentetramin, 2-metoksietanol ve çinko nitrat hekzahidrat Sigma-Aldrich'ten, çinko asetat dihidrat Isolab'tan temin edilmiştir.

ZnO nanoçubuklarını glukoz çözeltilerine maruz bırakarak biyosensör özelliklerinin incelemesinde kullanılan D-(+)-glukoz Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. ZnO tohum katmanı birikimi

İlk olarak 27,44 g çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve çözücü olarak 200 ml 2-metoksietanol eklenerek 0,5 M sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltiliye kararlılık sağlamak için 7,64 g monoetanolamin (MEA) eklenmiştir. Son olarak çözelti homojen ve berrak bir hale gelene kadar ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 60 °C de 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti balon jojeye aktarılmıştır ve üzerine 2-metoksietanol eklenerek 250 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti oda sıcaklığında ve karanlık ortamda en az 24 saat bekletilmiştir, böylece yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sol-jel çözeltisinin pH ve viskozite değerleri sırasıyla 6,19 ve 2,96 mPa s olarak ölçülmüştür.

Alttaş olarak mikroskop camı (lam) kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde her bir cam deterjan ile fırçalanarak temizlenmiştir ve musluk suyu ile durulanmıştır. Daha sonra camlar nitrik asit (HNO_3) içerisine konularak 12 saat bekletilmiştir. 12 saat sonra camlar nitrik asit (HNO_3) içerisinden çıkarılarak deiyonize su ile durulanmıştır ve 150 °C'lik etüvde kurumaya bırakılmıştır. Camlar kuruduktan sonra etüvden alınarak desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Camlar soğuduktan sonra spin kaplama işlemi için hazır hale gelmiştir.

Spin kaplama işleminde cam alttaşlara 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü olmak üzere farklı biriktirme döngülerinde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her döngü için cam alttaşlar üzerine mikropipet ile 1 ml sol-jel çözeltisi enjekte edilmiştir ve spin kaplama cihazı 3000 devirde 30 sn çalıştırılmıştır. Kaplama işlemi tamamlandığında cam alttaşlar 150 °C'lik etüvde 10 dk bekletilmiştir ve cam alttaşlar etüvden alındıktan sonra desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler her bir döngü için tekrarlanmıştır. Son döngü tamamlandıktan sonra cam alttaşlar tam kristalleşme için 450 °C'lik kül fırınında 12 saat tavlannmıştır. Bu işlemler sonucunda ZnO tohum katmanları elde edilmiştir (Resim 3.1, Resim 3.2, Resim 3.3).



Resim 3.1. Sol-jel çözeltisi



Resim 3.2. Spin kaplama cihazı



Resim 3.3. Kül fırını

3.2.2. Hidrotermal yöntem kullanılarak nanoçubukların büyütülmesi

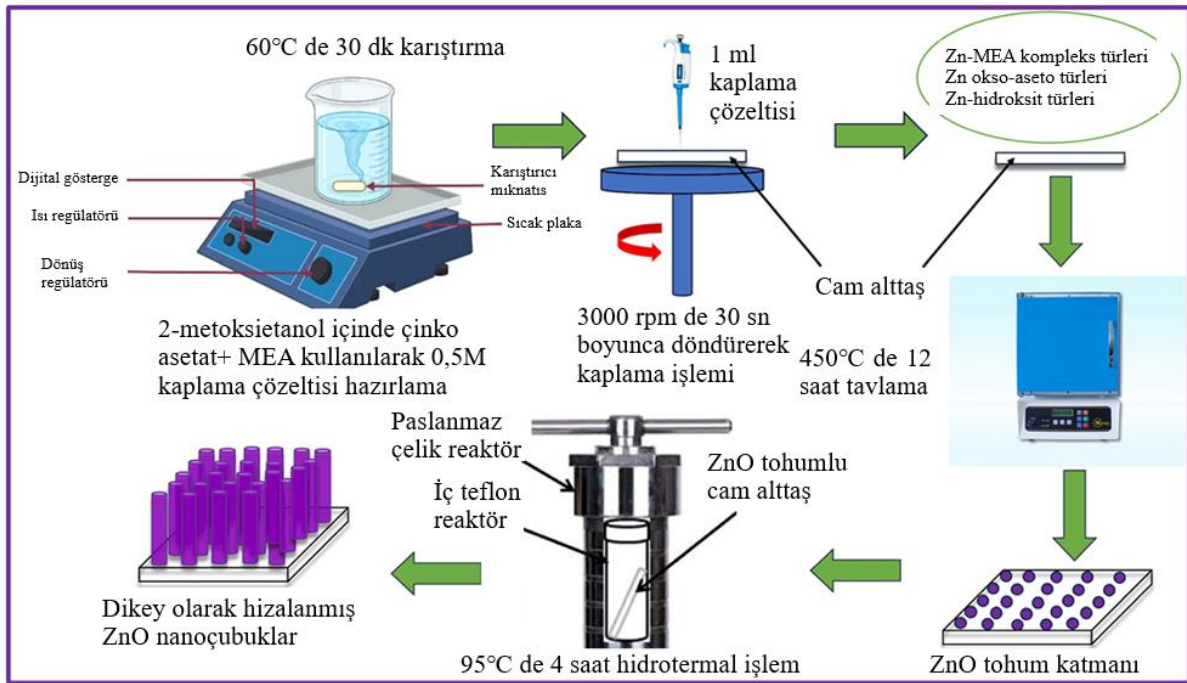
Hidrotermal yöntemin uygulanabilmesi için paslanmaz çelik otoklav kabı içerisinde 1,49 g çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 40 ml deiyonize su içerisinde çözülerek 0,1 M çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltiye kararlılık sağlamak için 0,7 g hekzametilentetramin (HMT) eklenmiştir ve çözelti, homojen ve berrak bir hale gelene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin pH değeri 6,51 olarak ölçülmüştür. Elde edilen çözelti içerisine ZnO tohum katmanlı cam alttaş, film kaplı yüzeyi altta kalacak şekilde 45°'lik açı ile yerleştirilmiştir. Son olarak paslanmaz çelik otoklav kabı 95 °C'lik etüvde 4 saat bekletilmiştir (Resim 3.4, Resim 3.5). Deneysel adımların tümü şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Resim 3.4. Hidrotermal reaksiyon kabı

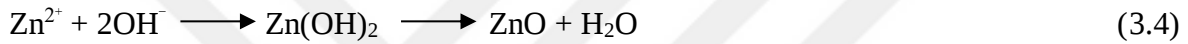
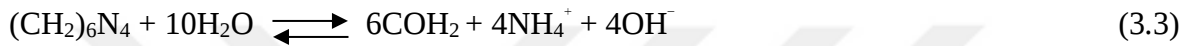


Resim 3.5. Etüv



Şekil 3.1. ZnO nanoçubukların hidrotermal büyümesi için izlenen deneysel adımların şematik gösterimi

Hidrotermal yöntem sırasında çinko kaynağı reaksiyonlar (3.1) ve (3.2)'ye göre suda çözünür. Çözeltiye uygun bir amin kaynağı (HMT) eklenir. Reaksiyon (3.3)'e göre amin grubu yüksek sıcaklıklarda ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) termal bozunmaya uğrar ve sonuç olarak OH^- iyonlarının oluşmasıyla ortamın pH değeri artar. Reaksiyon (3.4)'de olduğu gibi termodinamik olarak kararsız $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oluşur ve ZnO yapısı hemen çökmeye başlar [194].



Çözelti ortamında oluşan kolloidal $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kümeleri kısmen ZnO nanoçubukların büyümesi için çekirdek görevi görür. Hidrotermal işlem sırasında sıcaklık arttıkça $\text{Zn}(\text{OH})_2$ çözünür ve Zn^{2+} ve OH^- konsantrasyonları ZnO'nun kritik aşırı doyma noktasına ulaştığında sulu çözelti ortamında ZnO çekirdekleri oluşmaya başlar. Çözelti aşırı doyma noktasına ulaştığında çekirdeklenme başlar. Daha sonra ZnO nanoparçacıkları bir araya geldikçe arayüzey serbest enerjisi azalır, çünkü yüzeydeki moleküller enerji açısından iç sıralı ve istiflenmiş moleküllere göre daha az kararlıdır. (001) yüzeyi diğer yüzeylere göre daha düşük enerjiye sahip olduğundan ZnO nanoçubukların büyümesi c ekseninde ve çubuk benzeri biçimde gerçekleşir [195].

3.2.3. Karakterizasyon

Tohum katmanlarının ve ZnO nanoçubukların morfolojisi, yük etkilerini önlemek için metal kaplamadan sonra enerji dağıtıcı x-ışını spektrometresi (EDX) ile donatılmış alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Carl Zeiss-Sigma 300 VP) kullanılarak incelenmiştir. ZnO nanoçubukların kristallliği ve yapısal karakterizasyonu, bir Cu-Ka ($\lambda=0,154\text{ nm}$) karakteristik x-ışını radyasyon kaynağı ile x-ışını kırınımı (XRD, GNR-APD 2000 PRO) tekniği ile ölçülmüştür. ZnO tohum katmanlarının kalınlıkları Dektak 150 profilometre kullanılarak ölçülmüştür.

ZnO nanoçubukların optik özelliklerini incelemek ve optik bant aralığı değerlerini hesaplamak için UV-vis absorpsiyon spektroskopisi tekniği (Rayleigh UV-2601) kullanılmıştır. Örneklerin UV/vis ölçümleri oda sıcaklığında 300-1000 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. ZnO nanoçubukların PL spektrumları, ışık kaynağı olarak 325 nm He-Cd lazer kullanılarak glukozla maruz kalmadan önce ve sonra oda sıcaklığında ölçülmüştür.

3.2.4. ZnO nanoçubukların glukozla işlenmesi

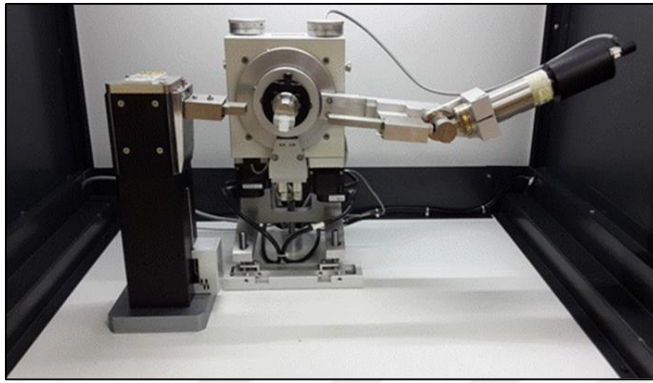
Glukoz çözeltileri olarak 8 - 40 mM konsantrasyon aralığında sulu β -D glukoz çözeltileri hazırlanmıştır ve 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuk örneği üzerine 15 μ L hacimde glukoz çözeltisi damlatılmıştır, böylece glukoz ZnO nanoçubukların yüzeyinde immobilize edilebilir. Bu çalışma için 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukları seçilmiştir, çünkü bu örnek en yüksek kristal kalitesini ve iyi düzenlenmiş nanoçubuk formlarını göstermiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yapısal Analiz

4.1.1. XRD analizi

Bu çalışma x-ışını kırınım (XRD) sistemi ile GNR-APD 2000 PRO kullanılarak yapılmıştır (Resim 4.1).



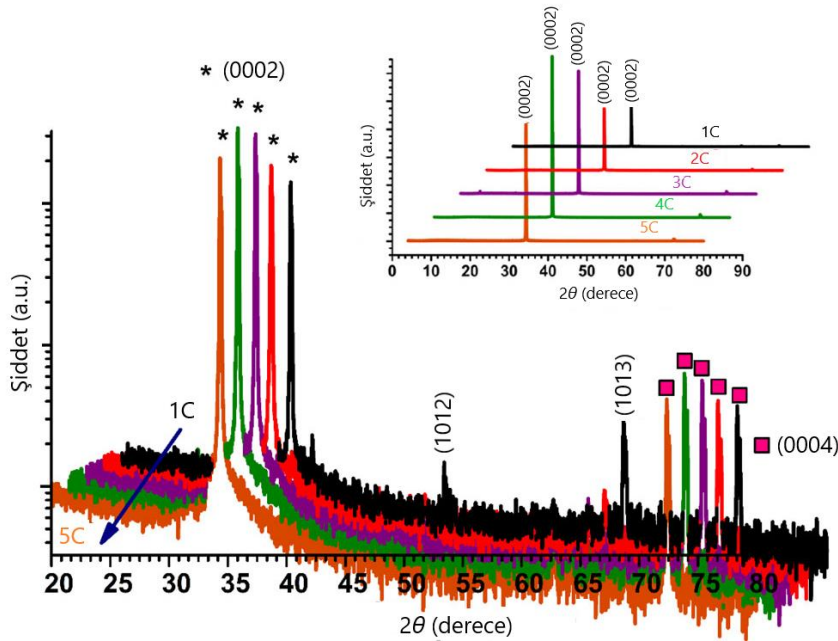
Resim 4.1. X-ışını kırınım (XRD) sistemi (GNR-APD 2000 PRO)

Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO nanoçubukların XRD modelleri şekil 4.1’de gösterilmektedir. ZnO nanoçubukların yapısal özelliklerini temsil eden $34,36^\circ$ civarındaki karakteristik (0002) piki, düzlemin minimum enerjisi nedeniyle c ekseninin tercih edilen büyüme yönü olduğunu gösterir [196]. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi (0002) pik şiddeti tohum katmanlarının döngü sayısına göre değişmektedir. 4 döngüye sahip tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuklarda en yüksek ve en yoğun pik şiddeti elde edilmiştir. Ayrıca yüksek pik şiddeti, başka baskın pik noktası ve arka plan radyasyonu olmadığından kristalliğin yüksek olduğu anlamına gelir.

Şekil 4.1’de log ölçeğindeki XRD modelleri, tüm örneklerde (0004) kırınım pikinin gözlemlendiğini ve maksimum (0004) kırınım şiddetine 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklarda (1012) ve (1013) düzlemlerinin çoklu kırınım pikleri gözlemlenmiştir.

Ancak 3 döngü ve daha fazla tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklarda (1012) kırınım pikinin kaybolduğu ve (1013) kırınım pikinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Minimum (1013) kırınım şiddeti ise 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda gözlenmiştir.

Şekil 4.1'deki kırınım modeli, ZnO nanoçubukların yapısal özellikleri üzerinde tohum katmanlarının sayısının önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. 1 döngü ve 2 döngü gibi az sayıda tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar çok zayıf (0004) kırınım şiddeti ve zayıf kristal kalitesi göstermektedir ancak, üç veya daha fazla tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda kristal kalitesi daha iyidir. Sonuçlar, en yüksek kristal kalitesine 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların log ölçeğinde x-ışını kırınım (XRD) modeli ekteki şekil XRD modelini doğrusal ölçekte göstermektedir

Farklı sayıda ZnO tohum katmanı biriktirme döngüleri kullanılan ZnO nanoçubukların ortalama kristalit boyutları, Debye–Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [197-198].

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Burada d ortalama kristalit boyutudur, k sabittir ve yaklaşık 0,9'dur, λ kullanılan x ışınlarının dalga boyudur, Cu-Ka 1,5418 Å 'dur, β yarı maksimumda gözlemlenen tam genişliktir ve θ pik konumundaki Bragg kırınım açısıdır.

1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubukların ortalama kristalit boyutları (d) değerleri sırasıyla 59,9, 54,3, 61,1, 63,6 ve 60,2 nm olarak hesaplanmıştır. Çeşitli yöntemler ile büyütülen ZnO nanoçubukların kristalit boyutlarının 12 – 36 nm aralığı [199] 8 – 40 nm aralığı [200] 12 nm civarı [201] ve 35 nm civarında [202] olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek kristalit boyutu 63,6 nm olarak 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda elde edilmiştir ve bu değer literatürde bildirilen değerlerle uyumludur, hatta daha iyidir.

Hesaplanan kristalit boyutunun tohum katmanının döngü sayısına göre değiştiği bulunmuştur. ZnO nanoçubukların wurtzite yapısının c olarak ifade edilen kafes sabiti, (0002) kırınım açısından aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenebilir [203].

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (4.2)$$

Denklem (4.2) den 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuk örnekleri için kafes parametreleri sırasıyla 5,221, 5,244, 5,219, 5,216 ve 5,221 nm olarak hesaplanmıştır.

c 'nin kafes parametresi, Tsay ve ark. nın aşağıdaki denklemi ile ε_c tarafından sunulan c eksen boyuna gerinim-gerilme parametresini hesaplamak için kullanılabilir [105]

$$\varepsilon_c = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada c ve c_0 sırasıyla bu çalışmada hesaplanan kafes sabitleri ve gerilmemiş ZnO'nun standart değeri olan 5,2069 nm'dir. Denklem (6) dan hesaplanan gerinim değerleri 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuk örnekleri için sırasıyla 0,276, 0,71, 0,248, 0,191 ve 0,282 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan gerinim değerleri pozitifdir bu, çekme geriniminin ve kafes sabitinin genişlediğini gösterir. Ayrıca ZnO nanoçubuklardaki diğer bir stres parametresi (σ) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir [204]

$$\sigma = (2C_{13} - C_{33}(C_{11} + C_{12})/C_{13}).\varepsilon_c \quad (4.4)$$

Burada C_{ij} ZnO için elastik sertlik sabitleridir, $C_{11} = 208,8$ GPa, $C_{12} = 119,7$ GPa, $C_{13} = 104,2$ GPa ve $C_{33} = 213,8$ GPa dır [196, 198, 205]. Denklem (8) e göre, 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuk örnekleri için stres değerleri sırasıyla -1,29, -3,30, -1,15, -0,89 ve -1,31 GPa olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm değerler negatiftir bu, düzlem içinde uygulanan basınç geriliminin c yönünde çekme gerilimine neden olduğunu gösterir.

Hem gerinim hem de gerilim parametrelerinin minimum değerleri, 4 döngü tohum katmanı kaplamasına sahip ZnO nanoçubuklar için elde edilmiştir. XRD analizinden elde edilen tüm yapısal parametreler çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların yapısal parametreleri

ZnO nanoçubuklar tohum tabakaları	Kristalit boyutu d , (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (δ), (nm ⁻²) (x10 ⁻⁴)	Gerinim gerilme ε_c	Stres (σ) (GPa)	Kafes parametresi c , (Å)	Θ (002) (derece)	Bant aralığı E_g (eV)
1 Döngü	59,9	2,78	0,276	-1,29	5,221	34,36	3,08
2 Döngü	54,3	3,39	0,71	-3,30	5,243	34,19	3,19
3 Döngü	61,1	2,68	0,248	-1,15	5,220	34,36	3,18
4 Döngü	63,6	2,48	0,191	-0,89	5,215	34,36	3,22
5 Döngü	60,2	2,76	0,282	-1,31	5,222	34,35	3,19

Kristalin birim alanı başına dislokasyon çizgilerinin uzunluğu olarak tanımlanan ve kusur miktarı hakkında bilgi veren dislokasyon yoğunluğu (δ) şu şekilde ifade edilebilir [206].

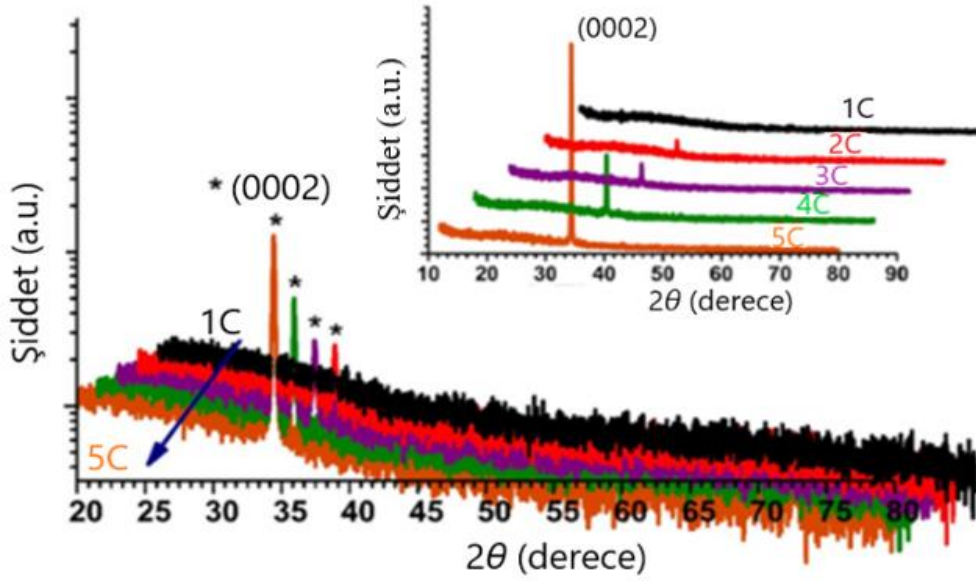
$$(\text{Dislokasyon yoğunluğu}) \delta = 1/d^2 \quad (4.5)$$

Denklem (4.5) kullanılarak, 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuk örnekleri için dislokasyon yoğunluğu (δ) değerleri sırasıyla $2,78 \times 10^{-4}$, $3,39 \times 10^{-4}$, $2,68 \times 10^{-4}$, $2,48 \times 10^{-4}$ ve $2,76 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Düşük dislokasyon yoğunluğu iyi kristal kalitesine neden olur, bundan dolayı en büyük kristalit boyutuna ve en düşük dislokasyon yoğunluğuna sahip olan 4 döngü tohum katmanlı ZnO nanoçubuklar en iyi yapısal özellikler gösterir.

2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların XRD modellerinde (0002) pik konumlarının 2θ açılarının altına doğru büyük bir kayma vardır. Ayrıca (0002) pik şiddeti, 1 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklara göre oldukça düşüktür. Burada, kafes yapısına uygulanan iç çekme gerinimi sonucunda daha düşük açılı kaymasının meydana geldiği söylenebilir. Bu durumda kafes parametrelerinin artması beklenmektedir.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar en yüksek gerinim ve kafes parametresine (c), en düşük kristalit boyutuna, en yüksek strese ve en yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahiptir, bu nedenle en düşük kristal kalitesi bu nanoçubuklarda gözlenmiştir. Sonuç olarak, büyütülen ZnO nanoçubukların kristal kalitesi üzerinde tohum katmanlarının döngü sayısının önemli bir etken olduğu söylenebilir.

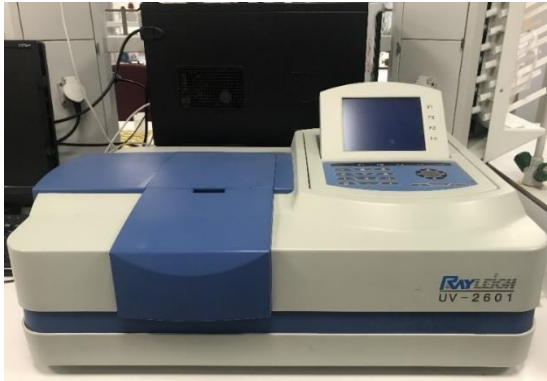
ZnO tohum katmanlarının XRD modelleri şekil 4.2’de gösterilmektedir. 1 döngü ZnO tohum katmanlarında $34,36^\circ$ civarındaki karakteristik (0002) piki gözlenmemiştir. Döngü sayısı arttıkça pik şiddeti de artmıştır. Genel olarak şekil 4.1’de gösterilen tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların XRD pik şiddetleri, şekil 4.2’de gösterilen tohum katmanları XRD pik şiddetlerinden çok daha yüksektir. Örneğin; 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların pik şiddetlerinin, 4 döngü tohum katmanlarının pik şiddetlerine göre 70 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu, nanoçubukların tohum katmanlarından daha yüksek kristal kalitesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO tohum katmanlarının log ölçeğinde x- ışını kırınım (XRD) modeli ekteki şekil XRD modelini doğrusal ölçekte göstermektedir

4.2. Optik Analiz

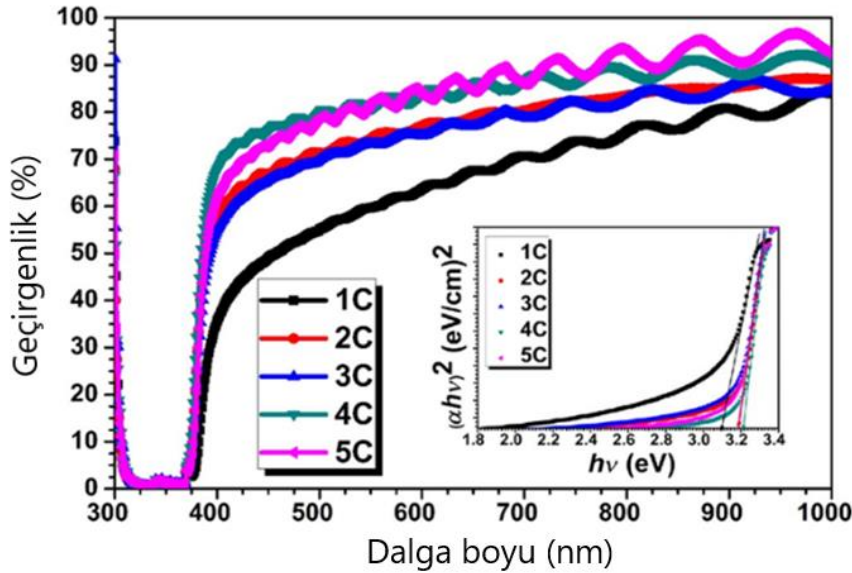
Bu çalışma UV-vis absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile Rayleigh UV-2601 UV-vis kullanılarak yapılmıştır (Resim 4.2).



Resim 4.2. UV-vis spektrofotometre (Rayleigh UV-2601)

Farklı sayıda döngüye sahip tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların optik özellikleri, görünür aralıktaki (dalga boyu aralığı 300-1000 nm) optik geçirgenlik analiz edilerek incelenmiştir. Şekil 4.3 farklı döngülerdeki tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuk örneklerinin optik geçirgenlik spektrumları gösterilmektedir.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi 370-380 nm dalga boyu aralığında eksitonik absorpsiyon başladığı için UV bölgesinde keskin ultraviyole absorpsiyon şiddeti gözlenmektedir. UV bölgesinden görünür bölgeye geçişin geçirgenliğinin ve keskinliğinin artması, tohum katmanlarının kalitesinde bir iyileşme olarak değerlendirilmektedir [204, 207].



Şekil 4.3. Farklı biriktirme döngüleri ile ZnO tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların optik geçirgenlik spektrumları ve tauc grafiği (ek şekil)

Tohum katmanı döngü sayısı optik geçirgenlikte değişikliğe neden olmaktadır. En yüksek optik geçirgenlik 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda, en düşük optik geçirgenlik ise 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda ölçülmüştür. Optik geçirgenlikte ki bu değişiklik, düşük döngü sayısı nedeniyle tohum katmanı üzerinde büyüyen eğimli nanoçubukların sonucu olarak gelen ışığın nanoçubuklar arasında çoklu rastgele saçılımı nedeniyle olabilir.

Optik bant aralıkları (E_g), aşağıdaki tauc denklemi kullanılarak soğurma parametresinin (α) foton enerjisiyle ($h\nu$) değişiminden hesaplanmıştır [208].

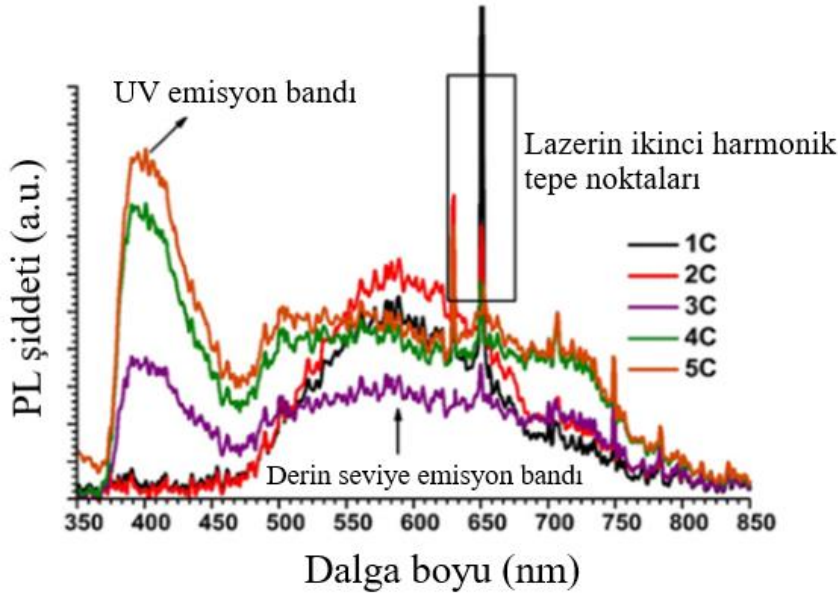
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.6)$$

Burada a , $\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right)$ tarafından verilen soğurma katsayısıdır, T geçirgenliktir, t filmlerin kalınlığıdır, A' bir orantı sabitidir, $h\nu$ foton enerjisidir ve $E_g^{1/2}$ 'ye eşit olan n değerinin izin verilen doğrudan geçişi için enerji bant aralığıdır.

ZnO nanoçubukların kalınlıkları sırasıyla 2,03, 2,58, 3,52, 4,13 ve 4,59 μm olarak ölçülmüştür. 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuk örnekleri için optik bant aralığı değerleri sırasıyla 3,08, 3,19, 3,18, 3,22 ve 3,19 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan optik bant aralığı değerleri 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar dışında literatür ile uyumludur [201, 209].

XRD sonuçlarına göre en yüksek kristallik gösteren 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda en yüksek optik bant aralığı elde edilmiştir. 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların optik özellikleri yüksek kristallığı ve düşük dislokasyon yoğunluğu nedeniyle gelişmiştir. Ancak bu çalışmada büyütülen ZnO nanoçubuklar için elde edilen 3,22 eV civarındaki bant aralığı tek kristal ZnO değerinden (3,37 eV) düşüktür.

Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların tipik oda sıcaklığında PL spektrumları şekil 4.4'te gösterilmektedir. ZnO nanoçubuklar iki farklı emisyon bandı ile tipik bir PL karakteristiği göstermiştir. İlk bant, UV bölgesinin (~380-400 nm) serbest eksitonik rekombinasyona ve yakın bant şiddet emisyonuna karşılık gelir. İkinci bant ise, görünür bölgede yaklaşık 580 nm (~2,14 eV) civarında merkezlenen zayıf derin seviyeli emisyon bandıdır. ZnO'daki tek ve çift iyonize oksijen boşlukları, çinko arayerleri, oksijen arayerleri, çinko boşlukları, oksijen antisitler ve çinko antisitler gibi bazı içsel kusurlar nedeniyledir [210].



Şekil 4.4. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların oda sıcaklığında fotoluminesans (PL) spektrumları

1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklar için bant aralığı E_g değerleri sırasıyla 3,14, 3,12, 3,14, 3,22 ve 3,16 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan E_g değerlerinin saf ZnO'nun bant aralığı olan 3,37 eV'den küçük olması tohum katmanlarının bazı kusurlara sahip olduğu anlamına gelir. Ayrıca UV emisyon piki için belirgin bir asimetri şekli vardır. Bunun nedeni nanoçubukların farklı boyutlarda olması olabilir. Hepsinin UV emisyonu için ayrı emisyon merkezleri vardır. Sonuç olarak, asimetri şekli elde edilebilir [211-213].

PL ölçümünde 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklarda zayıf derin seviye emisyon bandı şiddeti, yakın bant şiddet emisyonundan oldukça yüksektir. UV bölgesi bant şiddet emisyonunun zayıf derin seviye emisyonuna bağlı PL şiddet oranı, ZnO nanoyapılarının kristal kalitesi ile ilişkilidir [214]. Bu oran 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklar için sırasıyla 0,27, 0,20, 1,12, 1,62 ve 1,49 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, en yüksek kristal kalitesi 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda, en düşük kristal kalitesi ise 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda gözlenmiştir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyumludur.

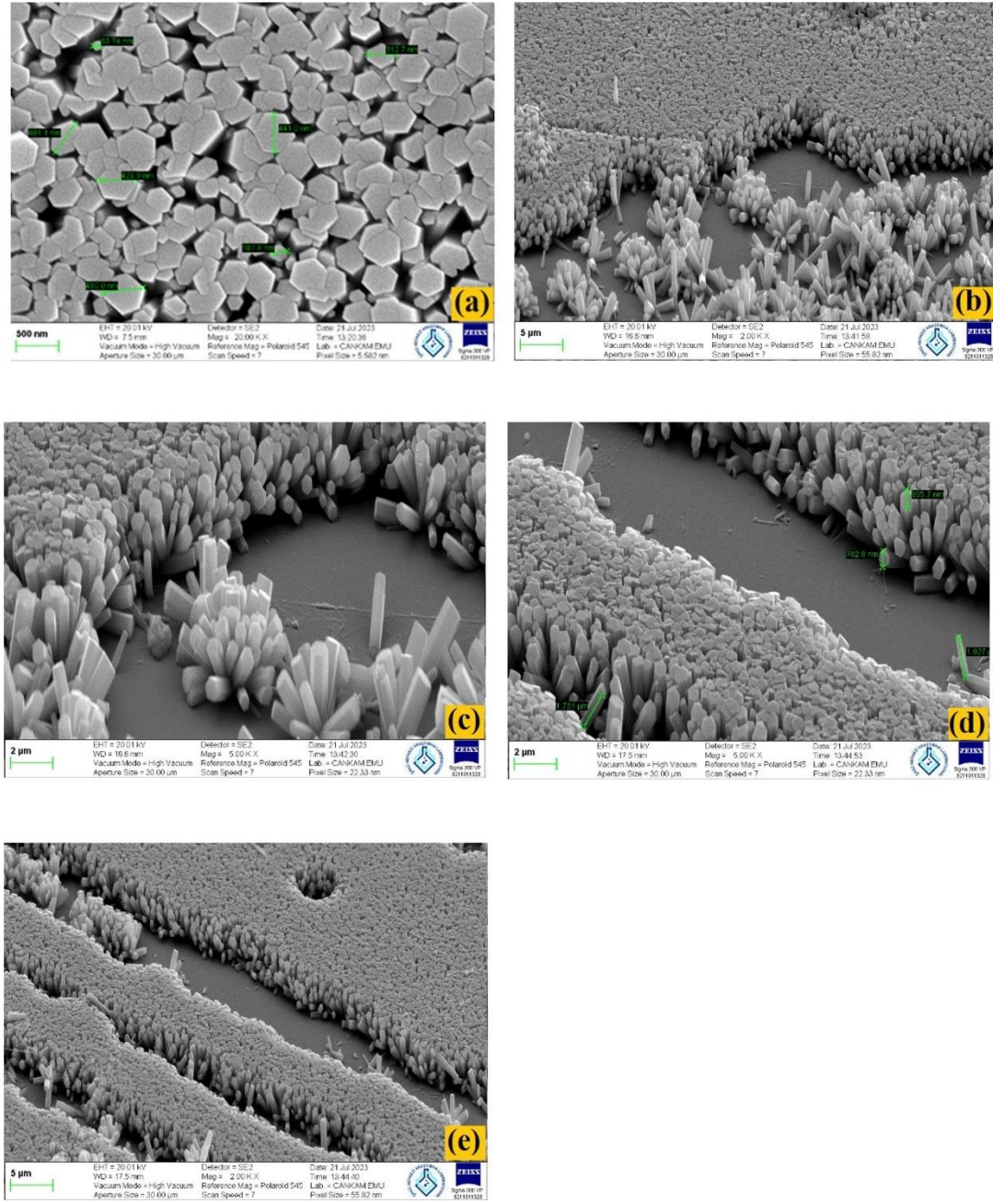
4.3. Morfolojik Analiz

Bu çalışma farklı döngülere sahip ZnO tohum katmanına ve üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuklara ait FE-SEM migrografları, tohum katmanı döngülerinin nanoçubukların morfolojik özelliklerine etkisini ortaya çıkarmak için Carl Zeiss-Sigma 300 VP kullanılarak yapılmıştır. Tüm ölçümler yüksek vakum altında 20 kV yüksek voltaj kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Resim 4.3).



Resim 4.3. Alan emisyonlu elektron mikroskopisi (FE-SEM) (Carl zeiss-sigma 300 VP)

1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarında üst ve kesit FE-SEM görüntüleri sırasıyla resim 4.4 a ve (b-e)'de gösterilmektedir. Resim 4.4 (b-c), nanoçubukların altıgen yapı sergilediğini ancak birçok yönde veya yönelimde büyüdüğünü ve bir araya toplandığını, eğimli biçimde ve birbirleriyle temas halinde olduğunu göstermektedir. Bu form nanoçubukların dikey yönde büyümesini engeller.



Resim 4.4. 1 döngü tohum katmanında büyütülen ZnO nanoçubukların (a) üstten görünümünü ve farklı büyütme oranlarındaki (b-e) kesit görüntüleri ile FE-SEM görüntüleri

ZnO nanoçubukların düzgün olmadığı, çapları ve uzunluklarının bölgeden bölgeye farklılıklar gösterdiği söylenebilir. Nanoçubukların ortalama çapları, uzunlukları ve en-boy oranları sırasıyla 332 nm, 1,93 µm ve 5,8 olarak bulunmuştur.

1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar incedir ancak en düşük optik geçirgenliği göstermiştir. Bu nanoçubukların FE-SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, nanoçubukların eğimli/topaklanmış yapısı ve düzgün olmayan dizilimi, gelen ışığın çoklu rastgele saçılımına neden olarak optik geçirgenliği azaltabilir [196].

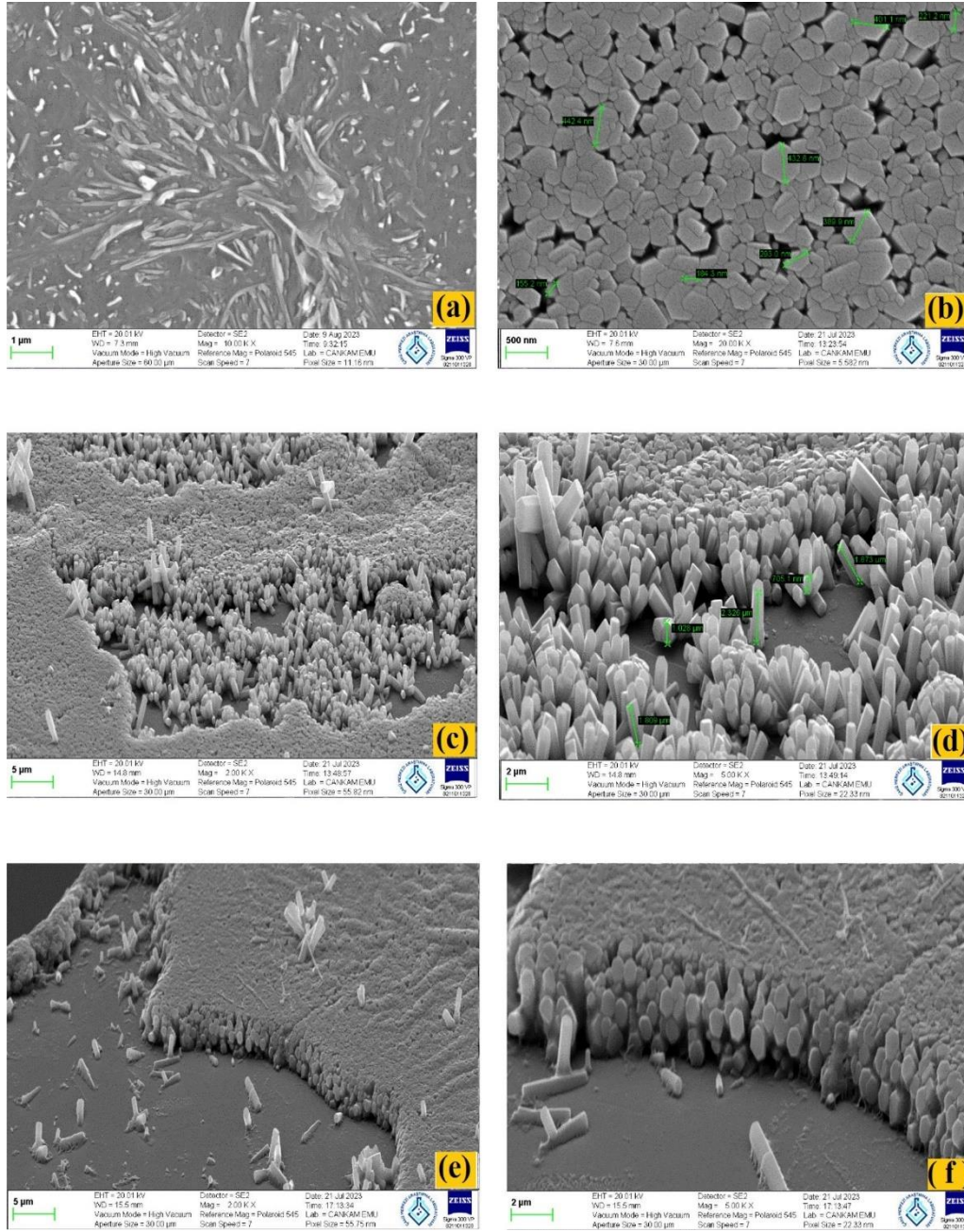
Resim 4.5 (a-b)'de, sırasıyla 2 döngü ZnO tohum katmanının ve üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların üstten görünüm FE-SEM görüntüleri, resim 4.5 (c-f)'de ise 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarında kesit FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir.

Nanoçubukların ortalama çapları, uzunlukları ve en-boy oranları sırasıyla 337 nm, 2,42 μm ve 5,9 olarak bulunmuştur. Nanoçubuklar, 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklara benzer şekilde eğimli ve kümelenmiş bir yapıya sahiptir ve nanoçubukların düzeni düzgün değildir.

Nanoçubukların eğik büyümesine neden olabilecek iki etkenden söz edilebilir. XRD sonuçlarına göre en yüksek gerinim ve stres değerleri bu nanoçubuklar için elde edilmiştir.

İlk etken, tohum katmanı ile ZnO arasındaki kristal düzlem eşleşmesinin belirli bir açıda olmasından dolayı düzlem içi stresin tohum katmanı üzerindeki ZnO nanoçubukların eğik veya eğimli şekilde büyümesine neden olabileceğidir [215].

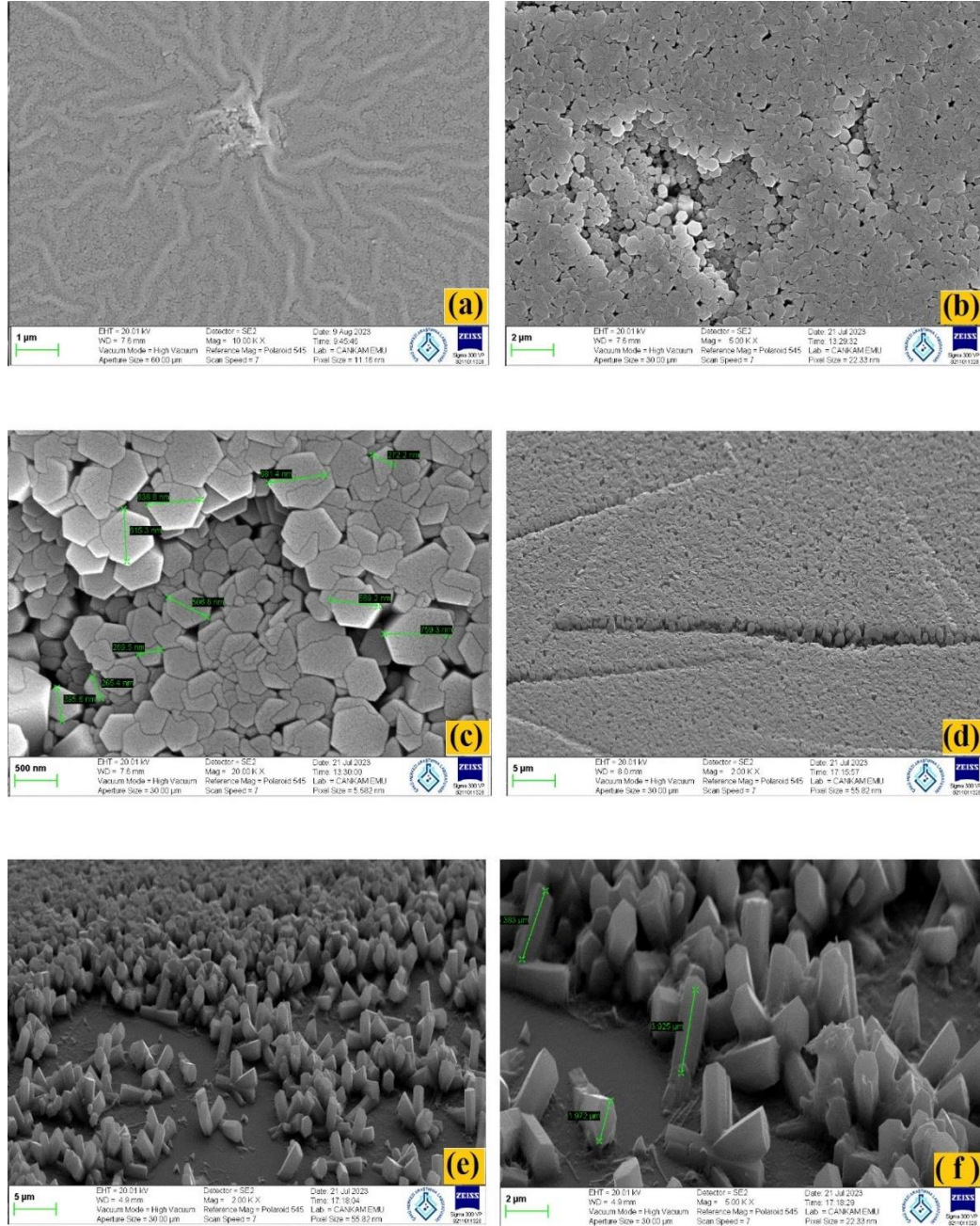
İkinci etken, yüzeyin morfolojisi ve pürüzlülüğünün nanoçubukların dikey yönde büyümesini etkileyebileceğidir. Pürüzlü yüzeylerin birden fazla yüzü olması nanoçubukların farklı yönlerde büyümesine neden olabilir.



Resim 4.5. 2 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (c-f) kesit görüntüleri

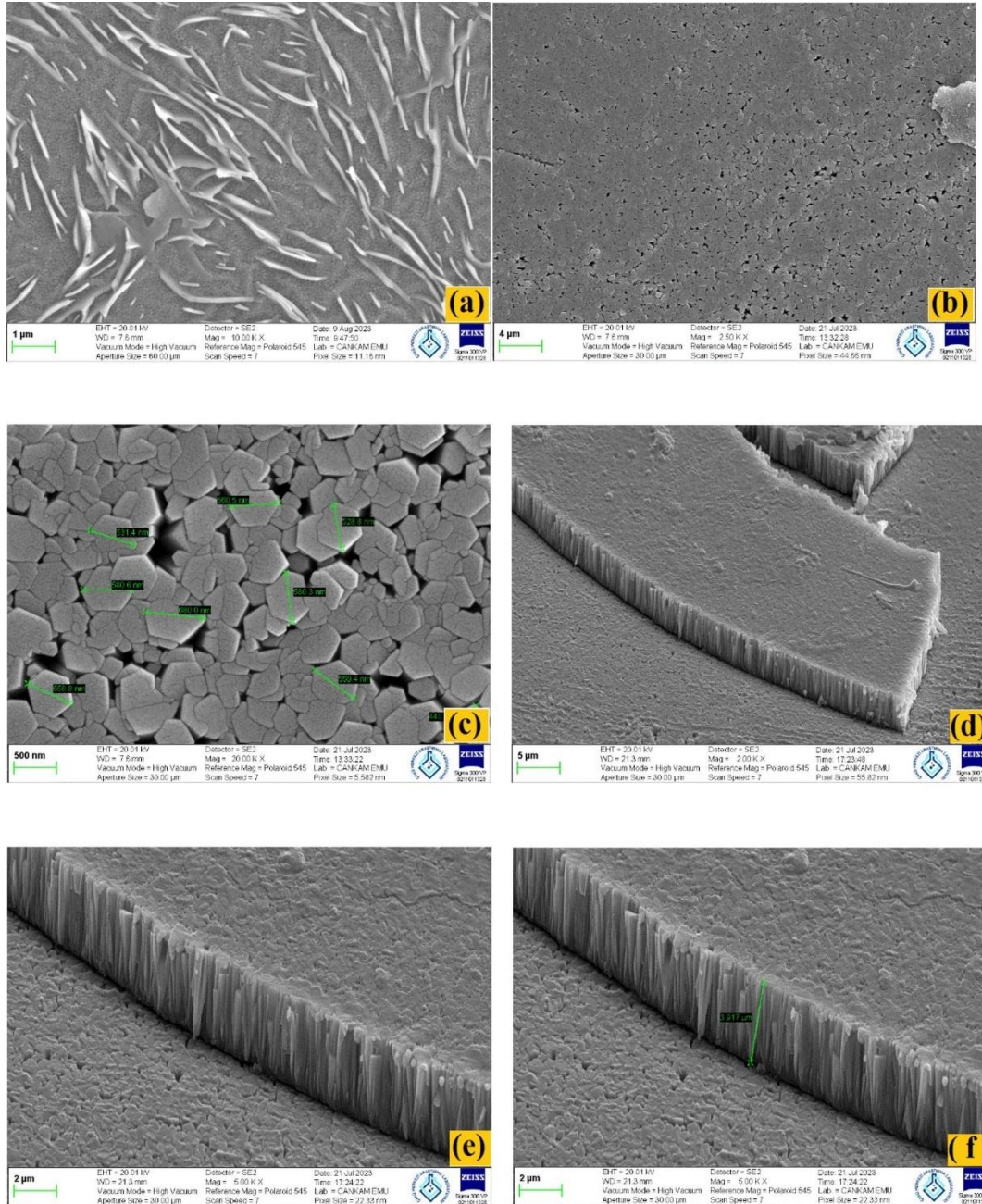
Resim 4.6 (a, b-c)'de, sırasıyla 3 döngü tohum katmanının ve üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların üstten görünüm FE-SEM görüntüleri, resim 4.6 (d-f)'de ise 3 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarında kesit FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir.

Bu nanoçubuklar 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklar gibi eğimli yapıya sahiptir, bu nedenle şekil 4.3'te gösterildiği gibi düşük optik geçirgenlik göstermiştir.



Resim 4.6. 3 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE- SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b-c) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (d-f) kesit görüntüleri

Tohum katmanı döngü sayısı 4 olduğunda nanoçubukların morfolojik özellikleri değişmiştir. Resim 4.7 (a, b-c)'de sırasıyla 4 döngü tohum katmanının ve üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların üstten görünüm FE-SEM görüntüleri, resim 4.7 (d-f)'de ise 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki kesit FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Resim 4.7. 4 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b-c) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (d-f) kesit görüntüleri

Bu nanoçubuklar dikey yönde düzgün şekilde hizalanmıştır. Nanoçubukların ortalama çapları, uzunlukları ve en-boy oranları sırasıyla 550 nm, $\sim 4 \mu\text{m}$ ve 7,3 olarak bulunmuştur.

Bu nanoçubukların optik geçirgenliği en yüksektir. Nanoçubukların hizalanması dikey yönde düzgün bir şekle geldikçe görünür aralıktaki geçirgenlik de artar [216]. Resim 4.7 (d-f)'deki FE-SEM görüntüleri bunu doğrulamıştır.

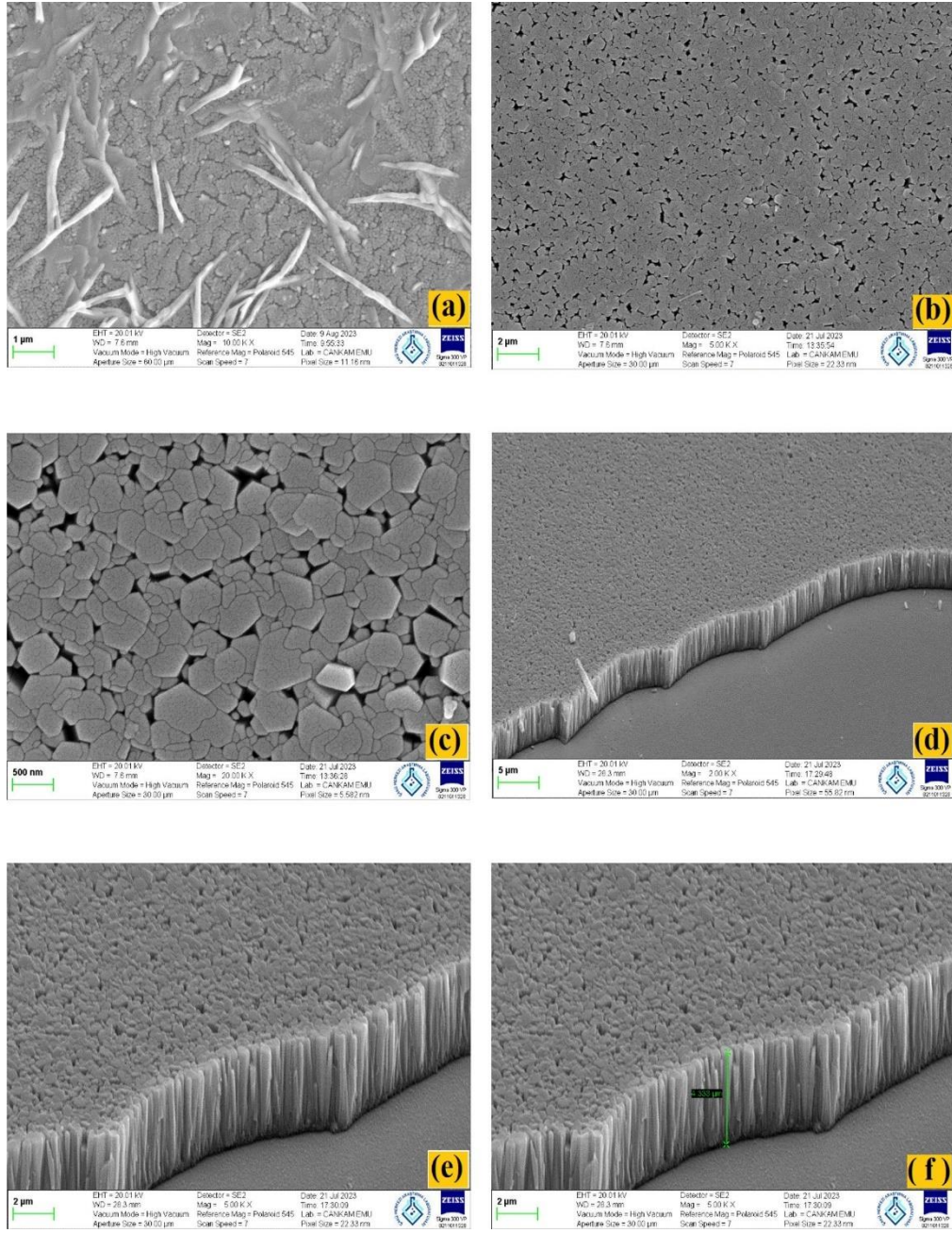
Ayrıca bu nanoçubuklar en düşük dislokasyon yoğunluğuna ve en yüksek kristallığe sahiptir. Bu yönde incelendiğinde FE-SEM görüntüleri XRD analizi ve optik geçirgenlik sonuçları ile uyumludur. Benzer sonuçlar 5 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar için de bulunmuştur.

Resim 4.8 (a, b-c)'de sırasıyla 5 döngü tohum katmanının ve üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların üstten görünüm FE-SEM görüntüleri, resim 4.8 (d-f)'de ise 5 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki kesit FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir.

Bu nanoçubuklar da dikey yönde düzgün şekilde hizalanmıştır. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların uzunlukları çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

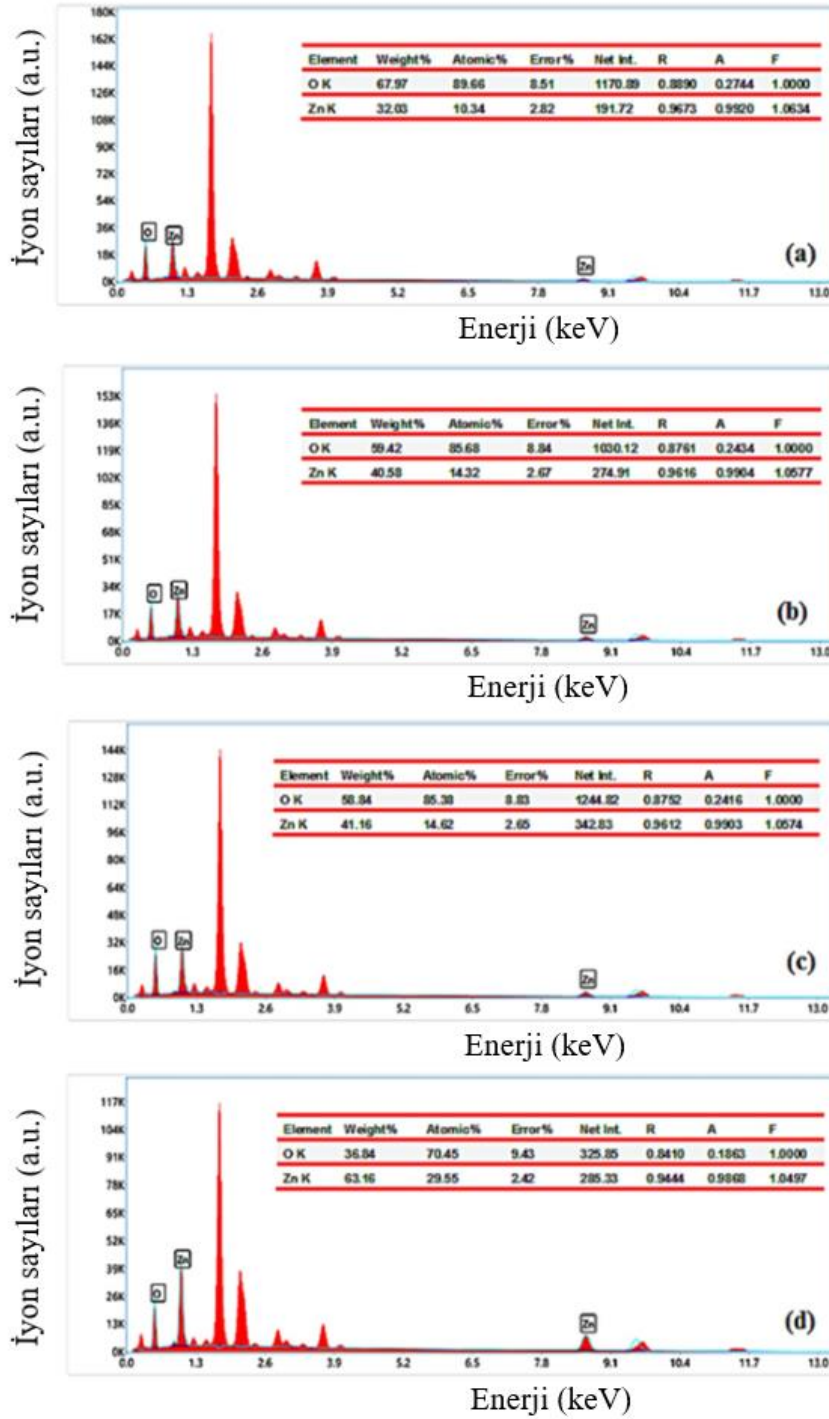
Çizelge 4.2. Farklı tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların uzunlukları

	1 Döngü	2 Döngü	3 Döngü	4 Döngü	5 Döngü
Uzunluk(μm)	1,93	2,42	3,32	3,92	4,3

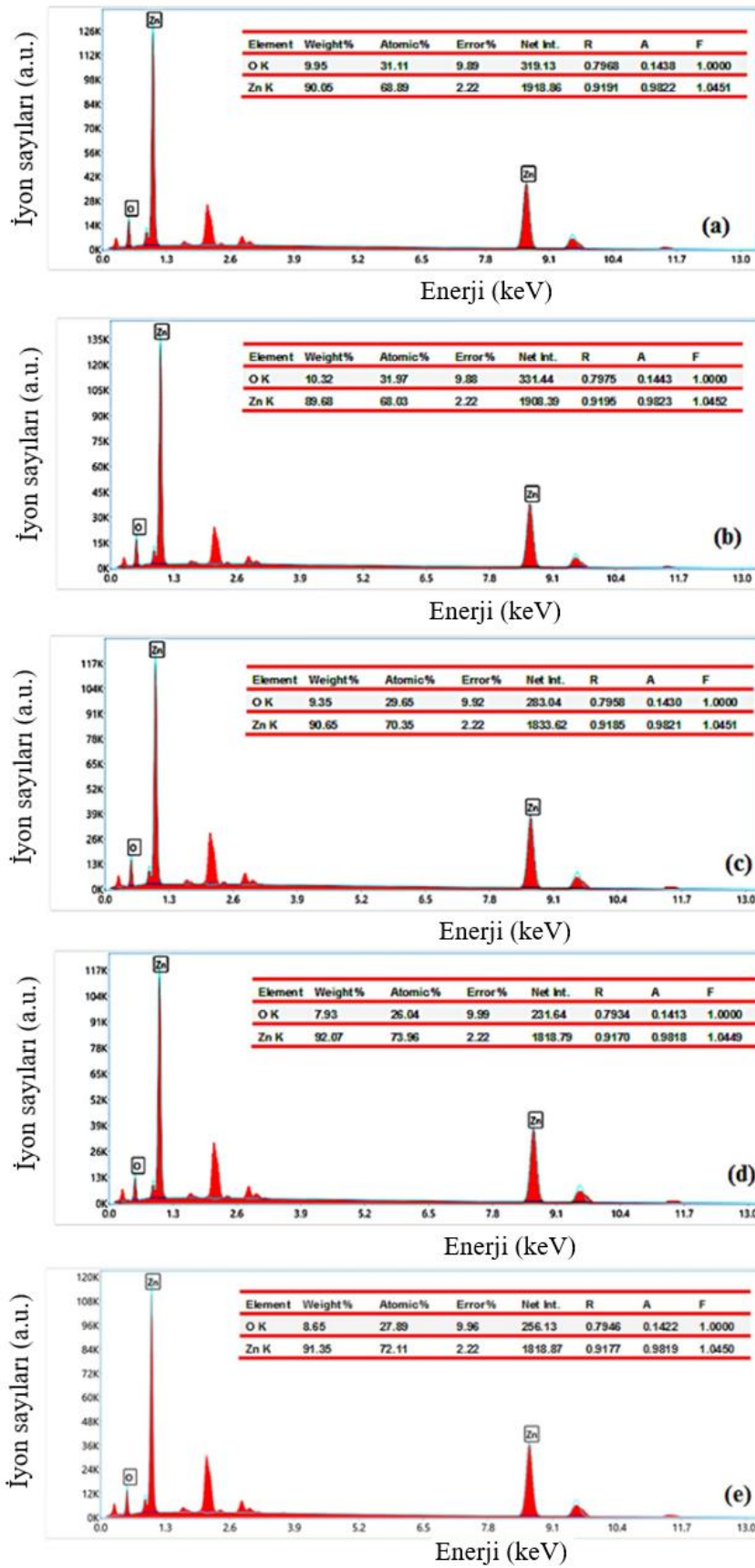


Resim 4.8. 5 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri tohum katmanının (a) ve ZnO nanoçubukların (b-c) üstten görünümü ve ZnO nanoçubukların farklı büyütme oranlarındaki (d-f) kesit görüntüleri

Tohum tabakasındaki Zn ve O elementleri ve üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların lokal element kompozisyon dağılımlarının incelenmesi elektron dağıtıcı x-ışını (EDX) spektrumları ile gerçekleştirilmiştir ve gözlemlenen tüm spektrumlar sırasıyla şekil 4.5 ve şekil 4.6’da gösterilmektedir.

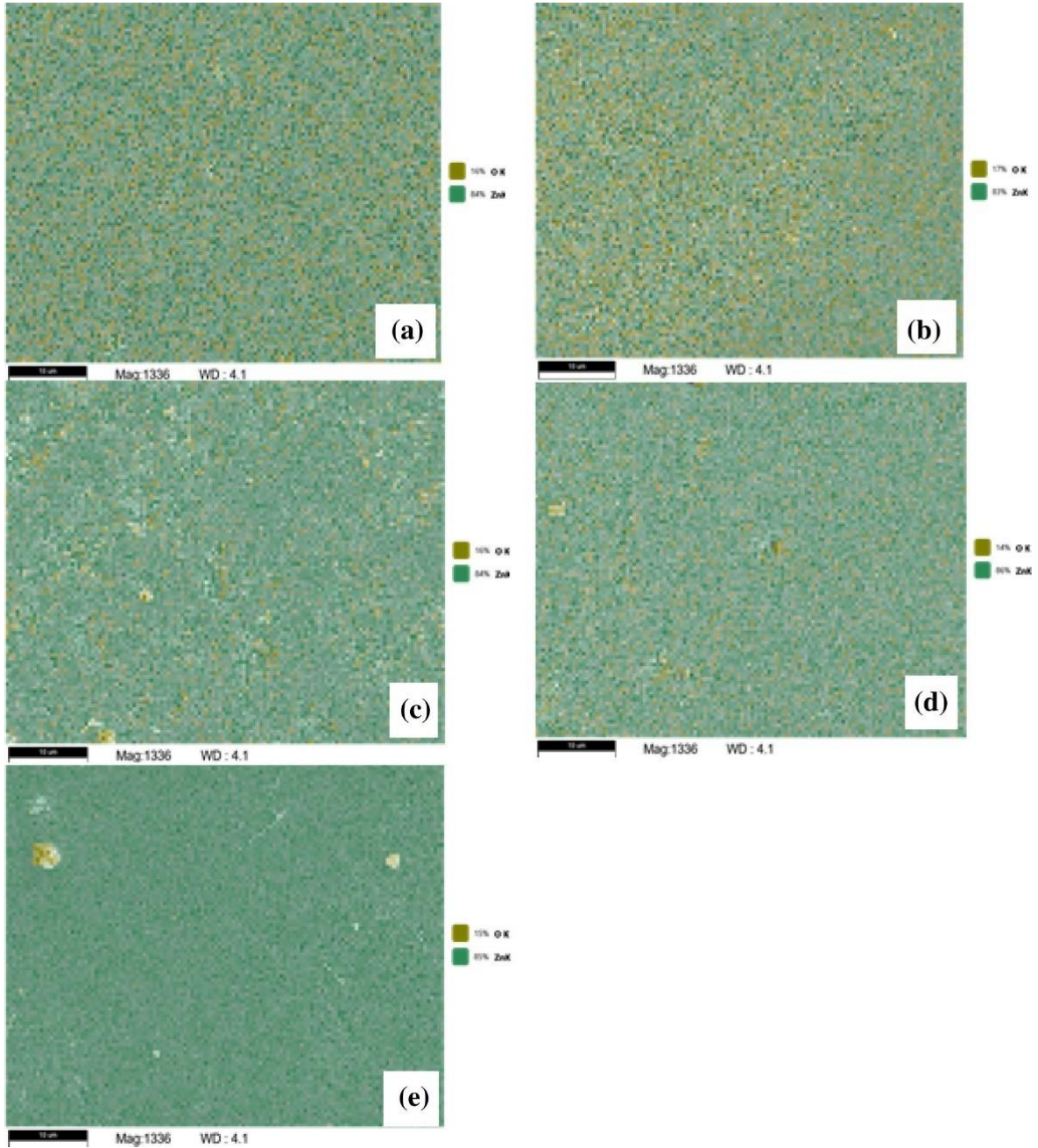


Şekil 4.5. 2 döngü (a) 3 döngü (b) 4 döngü (c) ve 5 döngü (d) sayısına sahip ZnO tohum katmanlarının EDX spektrumları ve element dağılımları



Şekil 4.6. Farklı biriktirme döngülerine sahip ZnO tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların EDX spektrumları ve element dağılımları; 1 döngü (a) 2 döngü (b) 3 döngü (c) 4 döngü (d) ve 5 döngü (e)

ZnO nanoçubuk örneklerinin element haritalama analizi resim 4.9'da gösterilmektedir, Zn ve O atomlarının tüm malzeme üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca EDX sonuçları Zn ve O iyonlarının kristal matrise nüfuz ettiğini doğrulamaktadır.

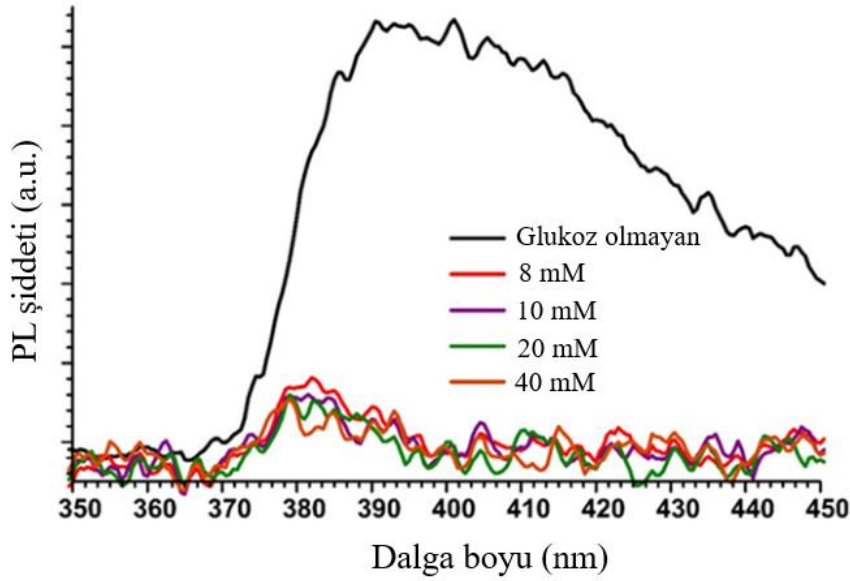


Resim 4.9. 1 döngü (a) 2 döngü (b) 3 döngü (c) 4 döngü (d) ve 5 döngü (e) tohum katmanı döngülerine sahip ZnO nanoçubukların element haritalama görüntüleri

4.4. ZnO Nanoçubukların Glukoz Tespit Özelliklerinin Analizi

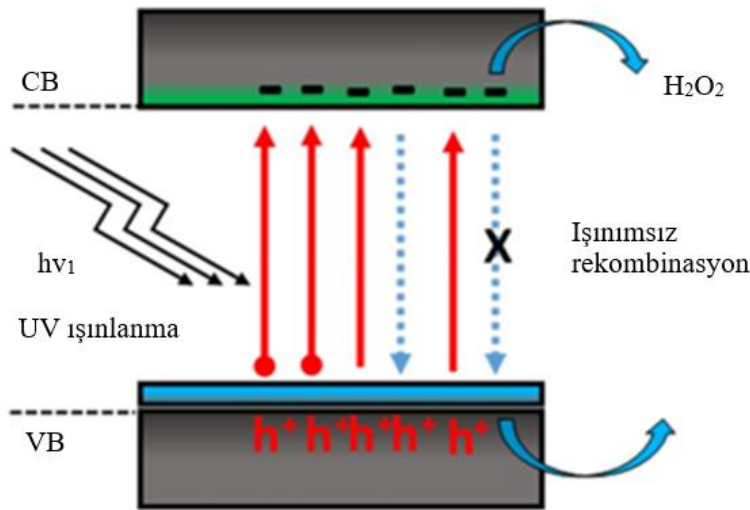
Bu çalışmada PL ölçümleri kullanılarak ZnO nanoçubukların glukoz tespit özellikleri test edilmiştir. ZnO nanoçubukların glukoz sensörü uygulamalarına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır [181-193]. ZnO nanoçubukların glukoz molekülleri ile kaplanması ve ardından PL ölçümü sırasında UV ışınına maruz kalmak bir katalizör görevi görür.

PL ölçümü sırasında UV ışık kaynağı kullanılmıştır, bu nedenle 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı konsantrasyonlardaki (8 – 40 mM) glukoz çözeltilerine karşı PL özellikleri ölçülmüştür ve şekil 4.7’de gösterilmektedir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların UV-emisyon pikinin PL şiddeti, glukoz konsantrasyonu 8 mM’dan 40 mM’a arttıkça azalmıştır. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [217].



Şekil 4.7. 8 - 40 mM arasında değişen glukoz konsantrasyonlarıyla işlenmiş 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların oda sıcaklığında fotoluminesans (PL) spektrumları

Literatürde, ZnO nanoçubuk bazlı glukoz biyosensörlerinde gözlemlenen PL söndürme için farklı mekanizmalar bulunmaktadır. [210]. Enzimatik glukoz biyosensörlerinde glukoz oksidaz (GO_x), glukozun, glukonik asit ve H_2O_2 oluşumu için oksidasyonunda katalizör görevi görür. Ancak enzimatik olmayan biyosensörlerde GO_x bulunmadığından dolayı glukozu oksitleyebilecek katalizör yoktur. Literatürdeki çalışmalara göre [218] ZnO nanoçubukların UV ışınımına maruz bırakılmaları bir katalizör görevi görerek glukozu oksitleyebilir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde [210, 217] glukoz kaplı ZnO nanoçubuklar için önerilen PL söndürme mekanizması aşağıdaki şekildedir ve şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Glukozla işlenmiş ZnO nanoçubukların fotoluminesans söndürme mekanizması

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi ZnO nanoçubuklar, yüzeylerinde glukozu oksitleyerek H_2O ve O_2 ’ye ayıştırmıştır. H_2O ve O_2 , ZnO nanoyapılarının iletim bandından elektronları kabul eder ve değerlik bandındaki delikler ile rekombinasyon radyasyonlarını önler bu sayede PL şiddeti azalmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ZnO nanoçubukların büyütülmesi ve glukoz tespit özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Cam alttaşlar üzerinde farklı sayıda döngüye (1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü) sahip ZnO tohum katmanları spin kaplama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir ve ZnO nanoçubuklar hidrotermal yöntem kullanılarak cam alttaşlar üzerinde oluşturulan farklı sayıda (1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü) döngüye sahip tohum katmanları üzerinde büyütülmüştür. Tohum katmanı döngülerinin ZnO nanoçubukların yapısal, optik ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. ZnO nanoçubukların yapısal karakterizasyonu ve kristallliği x-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile ölçülmüştür ve XRD modelleri ile incelenmiştir. ZnO nanoçubukların optik özellikleri UV-vis absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir ve optik bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Tohum katmanlarının ve ZnO nanoçubukların morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenmiştir. ZnO nanoçubukların glukoz tespit özellikleri ise PL ölçümleri yapılarak incelenmiştir.

Örneklerin üretimi;

- * ZnO tohum katmanlarını spin kaplama yöntemi kullanarak elde etmek için sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır.
- * Spin kaplama işleminde, cam alttaşlara 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü olmak üzere farklı biriktirme döngülerinde kaplama işlemi uygulanmıştır ve 450°C de 12 saat tavlansmıştır. Bu işlem sonucunda ZnO tohum katmanları elde edilmiştir.
- * Hidrotermal yöntemde, paslanmaz çelik otoklav kabı içerisinde çözelti hazırlanmıştır ve çözelti içerisine ZnO tohum katmanları yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik otoklav kabı 95 °C de 4 saat bekletilmiştir ve bu işlem sonucunda ZnO tohum katmanları üzerinde ZnO nanoçubuklar elde edilmiştir.

XRD analizi sonucunda;

- * (0002) pik şiddeti tohum katmanlarının döngü sayısına göre değişmektedir, 4 döngü tohum katmanı üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuklarda en yüksek ve en yoğun pik şiddeti elde edilmiştir.
- * 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklarda (1012) ve (1013) düzlemlerinin çoklu kırınım pikleri gözlenmiştir ancak 3 döngü ve daha fazla tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklarda (1012) kırınım pikinin kaybolduğu ve (1013) kırınım pikinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Minimum (1013) kırınım şiddeti ise 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda gözlenmiştir.
- * Tüm örneklerde (0004) kırınım piki gözlenmiştir ve 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların maksimum (0004) kırınım şiddetine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- * 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar çok zayıf (0004) kırınım şiddeti ve zayıf kristal kalitesi göstermiştir ancak 3 veya daha fazla tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda kristal kalitesinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.
- * 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların en düşük dislokasyon yoğunluğuna ve en yüksek kristal kalitesine sahip olduğu belirlenmiştir.
- * 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO örnekleri en yüksek gerinim ve kafes parametresine (c), en düşük kristalit boyutuna, en yüksek strese ve en yüksek dislokasyon yoğunluğuna (δ) sahip olduğu ve bu nedenle kristal kalitesinin en düşük olduğu belirlenmiştir.
- * 1 döngü tohum katmanlarında (0002) piki gözlenmemiştir, ancak döngü sayısı arttıkça pik şiddetinin de arttığı gözlenmiştir.
- * Genel olarak tohum katmanları üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların XRD pik şiddetlerinin, tohum katmanlarının XRD pik şiddetlerinden çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- * Sonuç olarak, büyütülen ZnO nanoçubukların kristal kalitesi üzerinde tohum katmanlarının döngü sayısının önemli bir etkiye sahip olduğu ve tohum katmanı döngü sayısı 4 civarında olduğunda nanoçubukların daha yüksek kristal kalitesi ve tek yönlü büyüme gösterdiği söylenebilir.

Optik analiz sonucunda;

- * 370-380 nm dalga boyu aralığında eksitonik absorpsiyon başladığı için UV bölgesinde keskin ultraviyole absorpsiyon şiddeti gözlenmiştir. Bu keskin ultraviyole absorpsiyon şiddetinin artması tohum katmanlarının kalitesinde bir iyileşme olarak değerlendirilebilir.
- * Tohum katmanı döngü sayısının optik geçirgenlikte değişikliğe neden olduğu gözlenmiştir.
- * En yüksek optik geçirgenlik 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda, en düşük optik geçirgenlik ise 1 döngü tohum katmanına sahip nanoçubuklarda ölçülmüştür.
- * Optik bant aralığı değerlerinin 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar dışında literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.
- * XRD sonuçlarına göre en yüksek kristallik gösteren 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların, en yüksek optik bant aralığına da sahip olduğu belirlenmiştir.
- * PL spektrumunda UV emisyon bölgesinin zayıf görünür emisyon bölgesine oranının 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklarda en yüksek olduğu belirlenmiştir.
- * PL ölçümlerine göre 1 döngü, 2 döngü, 3 döngü, 4 döngü ve 5 döngü tohum katmanlarına sahip ZnO nanoçubuklar için bant aralığı değerleri sırasıyla 3,14, 3,12, 3,14, 3,21 ve 3,16 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler saf ZnO bant aralığı 3,37 eV'den küçük olduğu için tohum tabakalarının bazı kusurları olduğu söylenebilir.
- * Sonuç olarak, en yüksek optik bant aralığına ve en yüksek kristal kalitesine 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların, en düşük kristal kalitesine ise 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyumludur.

Morfolojik analiz sonucunda;

- * 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların altıgen yapıda olduğu ancak birçok yönde büyüdüğü, bir araya toplandığı, eğimli biçimde ve kısa olduğu gözlenmiştir. Bu nanoçubukların dikey yönde büyümediği gözlenmiştir.
- * 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar ince olmalarına rağmen en düşük optik geçirgenliği göstermiştir. Bunun nedeni morfolojik analizde görüldüğü gibi nanoçubukların eğimli, topaklanmış ve düzgün olmayan diziliminin gelen ışığın rastgele saçılımına neden olarak optik geçirgenliği azaltması olabilir.
- * 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların 1 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklara benzer şekilde eğimli, kümelenmiş bir yapıya ve kısa uzunluğa sahip olduğu ve nanoçubukların düzeninin düzgün olmadığı gözlenmiştir.
- * 2 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların XRD sonuçlarında en yüksek gerinim (ϵ_c) ve stres (σ) değerleri elde edilmiştir. Bu yüksek gerinim (ϵ_c) ve stres (σ) nedeniyle nanoçubuklar eğimli bir şekilde büyümüş olabilir.
- * 3 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanına sahip nanoçubuklara benzer şekilde eğimli bir yapıya ve kısa uzunluğa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu eğimli yapısı ve kısa uzunluğu nedeniyle, 1 döngü ve 2 döngü tohum katmanına sahip nanoçubuklara benzer şekilde düşük optik geçirgenlik göstermiştir.
- * Tohum katmanı döngü sayısı 4 olduğunda büyüyen nanoçubukların morfolojik özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir. 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların daha uzun ve dikey yönde düzgün şekilde hizalandığı gözlenmiştir.
- * 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar en yüksek optik geçirgenliğe sahiptir bu nedenle nanoçubuklar dikey yönde düzgün şekilde hizalandığında optik geçirgenliğin arttığı söylenebilir. Bu nanoçubukların en düşük dislokasyon yoğunluğuna (δ) ve en yüksek kristallığe (c) sahip olması da düzgün şekilde hizalanmaları nedeniyle olabilir.
- * 5 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklara benzer şekilde daha uzun ve dikey yönde düzgün şekilde hizalandığı gözlenmiştir. Bu düzgün şekilde hizalanma nedeniyle 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklara benzer şekilde yüksek optik geçirgenlik göstermiştir.

ZnO nanoçubukların glukoz tespit özelliklerinin analizi sonucunda;

- * ZnO nanoçubuklar glukoz molekülleri ile kaplanması ve ardından PL ölçümü sırasında UV ışınına maruz kalmak bir katalizör görevi görmektedir. Bu nedenle glukoz tespit özelliklerinin analizi için en yüksek optik geçirgenlik gösteren 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubuklar seçilmiştir.
- * 4 döngü tohum katmanına sahip ZnO nanoçubukların farklı konsantrasyonlardaki glukoz çözeltilerine karşı PL özellikleri ölçülmüştür ve glukoz konsantrasyonu 8 mM'dan 40 mM'a arttıkça ZnO nanoçubukların UV- emisyon pik şiddetinin azaldığı belirlenmiştir.
- * ZnO nanoçubuklar yüzeylerinde glukozu oksitleyerek H_2O ve O_2 'ye ayırtmıştır. H_2O ve O_2 ZnO nanoçubukların iletim bandından elektronları kabul eder ve değerlik bandındaki delikler ile rekombinasyon radyasyonlarını önler bu sayede PL şiddeti azalmıştır.

Sonuç olarak; tohum katmanlarının biriktirme döngü sayılarının, iyi hizalanmış ve kaliteli ZnO nanoçubukların büyütülmesi için önemli olduğu görülmüştür. Büyütülen ZnO nanoçubukların morfolojisi, kristal kalitesi ve optik bant aralığı üzerinde tohum katmanlarının döngü sayısının önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasında yapılan yapısal, optik ve morfolojik analizler sonucunda yüksek kaliteli ZnO nanoçubukların üretilebilmesi için tohum katmanlarının döngü sayısının yaklaşık 4 olması gerektiği tespit edilmiştir. ZnO nanoçubukların glukoz tespit özelliklerinin belirlenmesi için yapılan PL ölçümlerinde nanoçubukların glukoz molekülleri ile kaplandıktan sonra UV ışınına maruz kaldığında glukozu oksitleyebildiği ve glukoz konsantrasyonu arttıkça PL şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre, glukoz algılama yapabilecek nanoçubukların üretilebileceği ve glukoz biyosensörlerinde uygulanabileceği gösterilmiştir. Elde edilen PL eğrilerinin asimetrik olduğu gözlenmiştir bu nedenle daha kaliteli PL eğrileri elde etmek için ilave çalışmaların yapılması önerilebilir.



KAYNAKLAR

1. Alvarez, M. M., Aizenberg, J., Analoui, M., Andrews, A. M., Bisker, G., Boyden, E. S., Kamm, R. D., Karp, J. M., Mooney, D. J., Oklu, R., Peer, D., Stolzoff, M., Strano, M. S., Trujillo-de Santiago, G., Webster, T. J., Weiss, P. S., and Khademhosseini, A. (2017). Emerging trends in micro-and nanoscale technologies in medicine: From basic discoveries to translation. *ACS Nano*, 11,5195-5214.
2. Pramanik, P. K. D., Solankı, A., Debnath, A., Nayyar, A., El-Sappagh, S., and Kwak, K. S. (2020). Advancing Modern Healthcare with Nanotechnology, Nanobiosensors, and Internet of Nano Things: Taxonomies, Applications, Architecture, and Challenges. *Digital Object Identifier*, 8(1),65230-65266.
3. Farka, Z., Juşık, T., Kovař, D., Trnková, L., and Skládál, P. (2017) Nanoparticle-based immunochemical biosensors and assays: recent advances and challenges. *Chemical Reviews*, 117(15),9973-10042.
4. Aykaç, A., Gergeroglu, H., Beşli, B., Akkaş, E. Ö., Yavaş, A., Güler, S., Güneş, F., Erol, M. (2021). An Overview on Recent Progress of Metal Oxide/Graphene/CNTs Based Nanobiosensors. *Nanoscale Research Letters*,16(1),65.
5. Li, H., Liu, S., Dai, Z., Bao, J. and Yang, X. (2009). Applications of Nanomaterials in Electrochemical Enzyme Biosensors. *Sensors*, 9(11),8547-8561.
6. Sagadevan, S., Periasamy, M. (2014). Recent Trends in Nanobiosensors and their Application-A Review. *Material Science*, 36(2014),62-69.
7. Uzunbayır, B. (2019). *Growth of ZNO-CH Nanostructures on ITO/GLASS Substrates Through Electrochemical Anodization for Biosensor Applications*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
8. Zhang, Y., Ram, M. K., Stefanakos, E. K., and Goswami, D. Y. (2012). Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 20(2012),1-22.
9. Zhu, Z., Garcia-Gancedo, L., Flewitt, A. J., Xie, H., Moussy, F., and Milne, W. I. (2012). A Critical Review of Glucose Biosensors Based on Carbon Nanomaterials: Carbon Nanotubes and Graphene. *Sensors*, 12(5),5996-6022.
10. Cosnier, S., Le Goff, A., Holzinger, M. (2014). Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review. *Electrochemistry Communications*, 38,19-23.
11. Jang, C., Lee, H. J., and Yook J. G. (2021). Radio-Frequency Biosensors for Real-Time and Continuous Glucose Detection. *Sensors*, 21(5),1843.
12. Fetz, V., Knauer, S. K., Bier, C., Von Kries, J. P., and Stauber, R. H. (2009).Translocation biosensors cellular system integrators to dissect CRM1-dependent nuclear export by chemicogenomics. *Sensors*, 9(7),5423-5445.

13. Lim, S. A., Ahmed, M. U. (2016). Electrochemical immunosensors and their recent nanomaterial-based signal amplification strategies: A review. *RSC Advances*, 6(30),24995-25014.
14. Rizwan, M., Mohd-Naim, N. F., and Ahmed, M. U. (2018). Trends and Advances in Electrochemiluminescence Nanobiosensors. *Sensors*, 18(1),166.
15. Newman, J. D., Tigwell, L.J., Warner, P. J., Turner, A. P. F. (2001). Biosensors: Boldly going into the new millennium. *Sensors*, 21(4),268-271.
16. Malik, P., Katyal, V., Malik, V., Asatkar, A., Inwati, G., K., and Mukherjee, T. K. (2013). Nanobiosensors: Concepts and Variations. *ISRN Nanomaterials*, 2013(1-2),1-9.
17. Bhalla, N., Jolly, P., Formisano, N., and Estrela, P. (2016). Introduction to biosensors. *Essays in Biochemistry*, 60(1),1-8.
18. Cremer, M. (1906). Über die Ursache der Elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, Zugleich ein Beitrag zur Lehre von den Polyphasischen Elektrolytketten. *Z. Biology*, 47,562-608.
19. Hughes, W. S. (1922). The potential difference between glass and electrolytes in contact with the glass. *Jurnal of the American Chemical Society*, 44,2860-2867.
20. Griffin, E. G. and Nelson, J. M. (1916). The influence of certain substances on the activity of invertase. *Journal of the American Chemical Society*, 38,722-730.
21. Nelson, J. M. and Griffin, E. G. (1916). Adsorption of invertase. *Journal of the American Chemical Society*, 38,1109-1115.
22. Heineman, W. R., Jensen, W. B. (2006). Leland C. Clark Jr. (1918-2005). *Biosensors Bioelectron*, 21,1403-1404.
23. Guilbault, G. G., Montalvo, Jr, J. G. (1969). Urea-specific enzyme electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 91,2164-2165.
24. Malhotra, B. D., Ali, Md. A. (2018). *Chapter 1- Nanomaterials in Biosensors: Fundamentals and Applications*. Nanomaterials in Biosensors Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies, 2018,1-74.
25. Korotkaya, E. V. (2014). Biosensors: Design, Classification, and Applications In the Food Industry. *Foods and Raw Materials*, 2(2),161-171.
26. Karyakin, A. A., Ulasova, E. A., Vagin, M., and Karyakina, E. E. (2002). *Sensor*, 1,16-24.
27. Borisov, S. M., Wolfbeis, O. S. (2008). Optical biosensors. A Comprehensive Review. *Chemical Reviews*, 108(2),423-461.

28. Kitova, A. E. Alferov, V. A., and Ponamoreva, O. N. (2004). In *Mikrobnnye Biokatalizatory i Perspektivy Razvitiya Fermentnykh Tekhnologii v Pererabatyvayushchikh Otrasyakh APK*. (Microbial Biocatalysts and Outlooks for the Development of Enzyme Technologies in Processing Sectors of Agribusiness). Moscow: Pishchepromizdat, 255-262.
29. Reshetilov, A. N., Kitova, A. E. Alferov, V. A., and Ponamoreva, O. N. (2003). *Biotehnologiya-2003: Tezisy dokladov seminara-prezentatsii innovatsionnykh nauchno-tehnicheskikh proektov*. (Biotechnology 2003: Workshop and Presentation of Innovative Research and Development Projects). Pushchino, Moscow oblast, 64-65.
30. Evtyugin, G. A., Budnikov, G. K., and Nikolskaya, E. B. (1999). *Russian Chemical Reviews*, 1041-1064.
31. Zaitsev, M. G. (2013). *Extended Abstract of Cand. (Chemical.) Dissertation*. Moscow State University of Fine Chemical Technologies, 2013.
32. Eggibs, B. (2002). *Chemical Sensors and Biosensors*. New York: Wiley, 2002,300
33. Manikandan, R., Charumathe, N., Fariha, B. A. (2019). Applications of biosensors. *Bulletin of Scientific Research*, 1(1),34-40.
34. Wei, N., Xin, X., Du, J., Li, J. (2011). A novel hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of hemoglobin on three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) gold-nanoparticle-doped titanium dioxide (GTD) film. *Biosensors and Bioelectronics*, 26,3602-3607.
35. Villalonga, R., Diez, P., Yanez-Sedeno, P., Pingarron, J. M. (2011). Wiring horseradish peroxidase on gold nanoparticles-based nanostructured polymeric network for the construction of mediatorless hydrogen peroxide biosensor. *Electrochimica Acta*, 56,4672-4677.
36. Rana, J. S., Jindal, J., Beniwal, V., Chhokar, V. (2010). Utility Biosensors for Applications in Agriculture-A Review. *Journal of American Science*, 6(9),353-375.
37. Tetyana, P., Shumbula, P. M., Njengele-Tetyana, Z. (2021). *Chapter Biosensors: Design, Development and Applications*, 2021,1-19.
38. Castillo, M., Alonso, M. C., Riu, J. Reinke, M., Klöter, G., Dizer, H., Fischer, B., Honsen, P. D., and Barcelo, D. (2001). Identification of cytotoxic compounds in european wastewaters during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, 426(2),265-277.
39. Justino, C. I. L., Duarte A. C., Rocha-Santos, T. A. P. (2017). Recent Progress in Biosensors for Environmental Monitoring: A Review. *Sensors*, 17(12),2918-2943.
40. Nigam, V. K., Shukla, P. (2015). Enzyme Based Biosensors for Detection of Environmental Pollutants- A Review. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25(11),1773-1781.

41. Tothill, I. E. (2009). Biosensors for cancer markers diagnosis. *Seminars in Cell and Developmental Biology*, 20(1),55-62.
42. Jianrong, C., Yuqing, M., Nongyue, H., Xiaohua W., Li., and Sijiao, L. (2004). Nanotechnology and biosensors. *Biotechnology Advances*, 22(7),505-18.
43. Rai, V., Acharya, S., Dey, N. (2012). Implications of Nanobiosensors in Agriculture. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3,315-324.
44. Prasad, S. (2014). Nanobiosensors: The future for diagnosis of disease?. *Nanobiosensors Disease Diagnosis*, 3,1-10.
45. Shana, A., Rogers, K. R. (1994). Biosensors. *Measurement Science and Technology*, 5(5),461-472.
46. Cavalcanti, A., Shirinzadeh, B., Zhang, M., Kretly, L. C. (2008). Nanorobot Hardware Architecture for Medical Defense. *Sensors*, 8(5),2932-2958.
47. Pandit, S., Dasgupta, D., Dewan, N., Ahmed, P. (2016). Nanotechnology based biosensors and its application. *The Pharma Innovation Journal*, 5(6),18-25.
48. Cheng, M. M., Cuda, G., Bunimovich, Y. L., Gaspari, M., Heath, J. R., Hill, H. D., Mirkin, C. A., Nijdam, A. J., Terracciano, R., Thundat, T., and Ferrari, M. (2006). Nanotechnologies for Biomolecular Detection and Medical Diagnostics. *Current Opinion in Chemical Biology*, 10(1),9-11.
49. Ziegler, C. (2004). Cantilever-Based Biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379(7-8),946-959.
50. Vo-Dinh, T. (2005). Optical Nanosensors for Detecting Proteins and Biomarkers in Individual Living Cells. *Methods in Molecular Biology*, 300,383-401.
51. Haes, A. J., Duyne, R. P. V. (2004). Preliminary Studies and Potential Applications of Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy in Medical Diagnostics. *Expert Review of Molecular Diagnostics*, 4(4),527-537.
52. Cui, Y., Wei, Q., Park, H., and Lieber, C. M. (2001). Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, 293(5533),1289-1292.
53. Cornell, B. A. (2002). *Optical Biosensors: Present and Future*. In: Lighler, F., and Taitt, C. R. Eds. *Membrane Based Biosensors*, 2002,457.
54. Jain, K. K. (2005). Nanotechnology in Clinical Laboratory Diagnostics. *Clinica Chimica Acta*, 358(1-2),37-54.
55. Hirsch, L. R., Jackson, J. B., Lee, A., Halas, N. J., and West, J. L. (2003). A Whole Blood Immunoassay Using Gold Nano-shells. *Analytical Chemistry*, 75(10),2377-2381.

56. Shah, M. A., Al-Marzouki, F. M. (2010). Zinc Oxide Nanorods Prepared in Mixed Solvents. *Materials Sciences and Applications*, 1(2),77-80.
57. Manabeng, M., Mwankemwa, B. S., Ocaya, R. O., Motaung, T. E., Malevu, T. D. (2022). A Review of the Impact of Zinc Oxide Nanostructure Morphology on Perovskite Solar Cell Performance. *Processes*, 10(9),1803.
58. Djurišić, A. B., Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *Small*, 2(8-9),944-961.
59. Kunya, S. I., Abda, Y., Mustafa, M. K., and Ahmad, M. K. (2022). ZnO Nanorods Growth and the Parametric Survey of Factors Influencing the Morphologies for DSSC Application-Review. *Journal of Chemistry Studies*,1(2),17-26.
60. Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4),041301-103.
61. Sumiya, M., Yoshimura, K., Ohtsuka, K., and Fuke, S. (2000). Dependence of Impurity Incorporation on the Polar Direction of GaN Film Growth. *Applied Physics Letters*, 76(15),2098-2100.
62. Wang, Z. L., Kong, X. Y., Ding, Y., Gao, P., Hughes, W. L., Yang, R., and Zhang, Y. (2004). Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces. *Advanced Functional Materials*, 14(10),943-956.
63. Kurudirek, S. V. (2015). *Hidrotermal Yöntemle Büyütülen ZnO Nanoçubukların Karakterizasyonu ve Radyasyon Dedektörü Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
64. Bulut, F. (2022). *Al, Ni, Er ve Tb Elementleri Katkılanmış 1 Boyutlu ZnO Nanoçubukların Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve CO2 Gazı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Kastamonu Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kastamonu.
65. Willander, M., Nur, O., Zhao, Q. X., Yang, L. L., Lorenz, M., Cao, B. Q., Pérez, J. Z., Czekalla, C., Zimmermann, G., Grundmann, M., Bakin, A., Behrends, A., Al-Suleiman, M., El-Shaer, A., Mofor, A. C., Postels, B., Waag, A., Boukos, N., Travlos, A., Kwack, H. S., Guinard, J., and Dang, D. L. S. (2009). Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*, 20(33),332001.
66. Xu, Z., Zhang, Y., Wang, Z. (2019). ZnO-based photodetector: from photon detector to pyro-phototronic effect enhanced detector. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52,223001.
67. Malpure, N. N., Khadayate, R. S., Zerwal, A. P., Kasar, C. K., and Marathe, D. M. (2021). A Review: ZnO – From Synthesis to Application. *International Journal of Innovative Research in Technology*, 8(7),508-516.

68. Rodney, P. A., Khodyuk, I. V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy*, 111(5),776-785.
69. Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Tijani, J. O., and Suleiman, M. A. T. (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11(2),48.
70. Kielbik, P., Kaszewski, J., Rosowska, J., Wolska, E., Witkowski, B., Gralak, M., Gajewski, Z., Godlewski, M., and Godlewski, M. M. (2017). Biodegradation of the ZnO: Eu nanoparticles in the tissues of adult mouse after alimentary application. *Nanomedicine Nanotechnology. Biology and. Medicine*, 13(3),843-852.
71. Mandal, A. K., Katuwal, S., Tettey, F., Gupta, A., Bhattarai, S., Jaisi, S., Bhandari, D. P., Shah, A. K., Bhattarai, N., and Parajuli, N. (2022). Current Research on Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Biomedical Applications. *Nanomaterials*, 12(17),3066.
72. Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(25),829-858.
73. Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, 10(5),40-48.
74. Kolodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4),2833-2881.
75. Franco, M.A., Conti, P. P., Andre, R. S., and Correa, D. S. (2022). A review on chemiresistive ZnO gas sensors. *Sensors and Actuators Reports*, 48(12),100100.
76. Zhao, Z., Lei, W., Zhang, X., Wang, B., and Jiang, H. (2010). ZnO-Based Amperometric Enzyme Biosensors. *Sensors*, 10(2),1216-1231.
77. Shafiee, P., Nafchi, M. R., Eskandarinezhad, S., Mahmoudi, S., and Ahmadi, E. (2021). Sol-gel zinc oxide nanoparticles: advances in synthesis and applications. *Synthesis and Sintering*, 1(4),242-254.
78. Barui, A. K., Kotcherlakota, R., Patra, C. R. (2018). *Biomedical Applications of Zinc Oxide Nanoparticles*. in: Inorg. Fram. as Smart Nanomedicines, William Andrew Publish-ing, 239-278.
79. Ghosh, T., Raj, G. V. S. B., Dash, K. K. (2022). A comprehensive review on nanotechnology based sensors for monitoring quality and shelf life of food products. *Measurement:Food*,7,100049.
80. Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Whu, B., Mayers, B., Gates, Y., Yin, F., and Kim, H. Y. (2003). One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 7,860.
81. Yi, G. C., Wang, C., Park, W. I. (2005). ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications. *Semiconductor Science and Technology*, 20(20),22-34.

82. Wang, Z. L. (2009). Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications. *Chinese Science Bulletin*, 54(22),4021-4034.
83. Sun, Y., Xia, Y. (2002). Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*, 298(5601),2176-2179.
84. Shahzad, S., Javed, S., Usman M. (2021). A Review on Synthesis and Optoelectronic Applications of Nanostructured ZnO. *Frontiers in Materials*, 8,613825.
85. Ray, P. G., Das, M., Wan, M., Jacob, C., Roy, S., and Basak, P. (2020). Surfactant and catalyst free facile synthesis of Al-doped ZnO nanorods—An approach towards fabrication of single nanorod electrical devices. *Applied Surface Science*, 512(1),145732.
86. Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., and Yang, P. (2001). Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*,13,113-116.
87. Roza, L., Febrianti, Y., Iwan, and S., Fauzia, V. (2020). The role of cobalt doping on the photocatalytic activity enhancement of ZnO nanorods under UV light irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 18,100435.
88. Park, W. I., Yi, G. C., Kim, M. Y., Pennycook, S. J. (2003). Quantum confinement observed in ZnO/ZnMgO nanorod heterostructures. *Advanced. Materials*, 15(6),526-529.
89. Jayaprakash, N., Suresh, R., Rajalakshmi, S., Raja, S., Sundaravadivel, E., and Gayathri, M. (2020). One-step synthesis, characterisation, photocatalytic and biomedical applications of ZnO nanoplates. *Materials Technology*, 35,112-124.
90. Sha, R., Basak, A., Maity, P. C., and Badhulika, S. (2022). ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications. *Sensors and Actuators Reports*, 4(7),100098.
91. Lupan, O., Chow L., Rudzevich Y., Lin Y., Park S., Schulte A., and Monaico E. (2011). Rapid Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanorods on Single Crystal Sapphire Substrate. *Scopus Export (The International Semiconductor Conference)*, 2,241-244.
92. Tanrıverdi, A. (2015). *Hidrotermal Yöntemle Üretilen İndirgenmiş Grafen Oksit/Bor Katkılı ZnO Kompozit Maddesinin Süper Kondansatör Performansı*, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
93. Tam, K. H., Cheung, C. K., Leung, Y. H., Djurisić, A. B., Ling, C. C., Beling, C. D., Fung, S., Kwok, W. M., Chan, W. K., Phillips, D. L., Ding, L., and Ge, W. K. (2006). Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110(42),20865-20871.

94. Vergés, M. A., Mifsud, A., Serna, C. J. (1990). Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *Journal of Chemical. Society. Faraday Transaction*, 86(6),959-963.
95. Feng, S. H., Li, G. H. (2017). *Chapter 4- Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, in: R. Xu, Y. Xu (Eds.) *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Second Edition), 73-104.
96. Çoğal, S., (2009). *Mikrodalga ve Otoklava Dayalı Farklı Kristal Yapılarında ZnO Nanoparçacıkların Sentezi ve Optik-elektronik Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
97. Baruah, S., Abbas, M., Myint, M., Bora, T., and Dutta, J. (2010). Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1(1),14-20.
98. Baruah, S., J. Dutta, J. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10,013001.
99. Sugunan, A., Warad, H. C., Boman, M., and Dutta, J. (2006). Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39(1),49-56.
100. Ladanov, M., Ram, M. K., Matthews, G., and Kumar, A. (2011). Structure and opto-electrochemical properties of ZnO nanowires grown on n-Si substrate. *Langmuir*, 27(14),9012-9017.
101. Weintraub, B., Zhou, Z., Li, Y., Y. Deng, Y. (2010). Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. *Nanoscale*, 2(9),1573-1587.
102. Xu, S., Lao, C., Weintraub, B., and Wang, Z. L. (2008). Density controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedles chemical approach on smooth surfaces. *Journal of Materials Research*, 23(8),2072-2077.
103. Ashfold, M. N. R., Doherty, R. P., Ndifor-Angwafor, N. G., Riley, D. J., and Sun, Y. (2007). The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films*, 515(24),8679-8683.
104. Govender, K., Boyle, D.S., Kenway, P. B., and O'Brien, P. (2004). Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 14(16),2575-2591.
105. Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., and Tsai, C. H. (2010). Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(1),126-130.
106. Vafaei, M., Ghamsari, M. S. (2007). Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route. *Material Letters*, 61(14-15),3265-3268.

107. Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., and Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19,211-216.
108. Yilmaz, E., Soylak, M. (2020). *Functionalized Nanomaterials for Sample Preparation Methods*. In: C. Mustansar Hussain (Editor) *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Switzerland, 375-413.
109. Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., and Mishra, N., (2015). Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(12),1-6.
110. Marotti, R. E., Bojorge, C. D., Broitman, E., Canepa, H. R., Badan, J. A., Dalchiele, E. A., and Gellman, A. J. (2008). Characterization of ZnO and ZnO: Al thin films deposited by sol-gel dip coating technique. *Thin Solid Films*, 517(3),1077-1080.
111. Sajjadi, S. P. (2015). Sol-gel process and its application in nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology*, 13,38-41.
112. Ilican, S., Caglar, Y., and Caglar, M. (2008). Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. *Journal of Optoelectronic and Advanced Material*, 10(10),2578-2583.
113. Jurablu, S., Farahmandjou, M., and Firoozabadi, T. P. (2015). Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles: study of structural and optical properties. *Journal of Science, Islamic Republic of Iran*, 26(3),281-285.
114. Salehi, A., Naderi, P., Boroumand, F., and Dunbar, A. (2018). Fabrication and Characterization of Hybrid Photovoltaic Devices Based On N-Type GaAs and Polymer Composites. *Proceedings of the 2nd International Conference of Energy Harvesting, Storage, and Transfer (EHST'18)*,2018,116-10.
115. Sahu, N., Parija, B., and Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83(4), 493-502.
116. Tyona, M. D. (2013). A theoritical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, 2(4),195-208.
117. Emslie, A. G., Bonner, F. T., and Peck, L. G. (1958). Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics*, 29(5),858-862.
118. Hanaor, D., Trianni, G., and Sorrell, C. (2011). Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. *Surface and Coatings Technology*, 205(12),855-874.
119. Hellstrom, S. L. (2007). *Basic Models of Spin Coating*. Published course work for physics 210, Stanford University, Autumn. 2007.

120. Jameel, D., Mustafa, H. A. (2021). Modeling and the main stages of spin coating process: A review. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2(03),91-95.
121. Mera-Córdoba, J. A., Mera-Córdoba, M. A., and Córdoba-Barahona, C. A. (2017). Spin coating technique for obtaining nanometric thin films in the system $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Revista Facultad de Ingeniería, Ing*, 26(44),123.
122. Middleman, S., Hochberg, A. K. (1993). *Process Engineering Analysis in Semiconductor Devices Fabrication*, McGraw Hill. Chemical Engineering Education.1993,774.
123. Meyerhofer, D. (1978). Key stages in spin coating process. *Journal Applied Physics*, 49,3993.
124. Mitzi, D. B., Kosbar, L. L., Murray, C. E., Copel, M., and Atzali, A. (2004). High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating. *Nature*, 428(6980),299-303.
125. Peeters, T., Remoortere, B. V. (2008). Parameters of the spin coating process. *Journal of Applied Polymer Science*, 12,234-239.
126. Mihi, A., Oca-mtlide, M., Míguez, H. (2006). Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media. *Advanced Materials*, 18(17),2244-2249.
127. Boudrioua, A., Chakaroun, M., Fischer, A. (2017). *Organic Light-Emitting Diodes. An Introduction to Organic Lasers*, 2017,49-93.
128. Xu, T., Ji, P., He, M., and Li, J. (2012). Growth and Structure of Pure ZnO Micro/Nanocombs. *Journal of Nanomaterials*, 2012(10),797935.
129. Umar, A., Lee, S., Im, Y. H., and Hahn, Y. B. (2005). Flower-shaped ZnO nanostructures obtained by cyclic feeding chemical vapour deposition: structural and optical properties. *Nanotechnology*, 16(10),2462-2468.
130. Purica, M., Budianu, E., Rusu, E., Danila, M., and Gavrilă, R. (2002). Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403-404,485-488.
131. Chen, Z., Shum, K., Salagaj, T., Zhang, W., and Strobl, K. (2010). ZnO thin films synthesized by chemical vapour deposition. *In Proceedings of the 2010 IEEE Long Island Systems, Applications and Technology Conference*, 2010,1-6.
132. Qiao, F., Sun, K., Chu, H., Wang, J., Xie, Y., Chen, L., and Yan, T. (2021). Design strategies of ZnO heterojunction arrays towards effective photovoltaic applications. *Battery Energy*, 1(1),20210008.
133. Que, M., Lin, C., Sun, J., Chen, L., Sun, X., and Sun, Y. (2021). Progress in ZnO Nanosensors. *Sensors*, 21(16),5502.

134. Ariza, R., Dael, M., Sotillo, B., Urbieto, A., Solis, and J. Fernandez, P. (2021). Vapor-solid growth ZnO: ZrO₂ micro and nanocomposites. *Journal of Alloys Compounds*, 877,160219.
135. Narin, P., Kutlu-Narin, E., and Lisesivdin, S. B. (2021). Growth dynamics of mist-CVD grown ZnO nanoplatelets. *Physica B, Condensed Matter*, 614,413028.
136. Hamelmann, F. U. (2016). Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD. *Journal of Physics Conference Series*, 764(1),012001.
137. Plociennik, P., Zawadzka, A., Korcala, A. (2015). Study of ZnO thin film deposited by PVD. *17th ICTON*, 2015,1-3.
138. Haga, H., Jinnai, M., Ogawa, S., Kuroda, T., Kato, Y., and Ishizaki, H. (2021). Rapid fabrication of ZnO film by electrochemical deposition method from aqueous solution. *Electrical Engineering in Japan*, 214(1),357-363.
139. Ghannam, H., Bazin, C., Chahboun, A., and Turmine, M. (2018). Control of the growth of electrodeposited zinc oxide on FTO glass. *CrystEngComm*, 20(41), 6618-6628.
140. Thongsuriwong, K., Amornpitoksuk, P., and Suwanboon, S. (2013). Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method. *Advanced Powder Technology*, 24(1),275-280.
141. Valle, G. G., Hammer, P., Pulcienelli, S. H., and Santilli, C. V. (2004). Transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by sol-gel dip-coating. *Journal of European Ceramic Society*, 24(6),1009-1013.
142. Shrinivasulu, T., Saritha, K., and Reddy, K. T. R. (2017). Synthesis and characterization of Fe doped ZnO thin film deposited by chemical spray pyrolysis, *Modern Electronic Materials*, 3(2),76-85.
143. Perednis, D., Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14,103-111.
144. Tahir, M. B., Tanveer, M. (2020). *Photocatalytic Nanomaterials for Degradation of Organic Pollutants and Heavy Metals*. Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, 2020,119-138.
145. Oweeye, V. A., Ajenifuja, E., Adeoye, E. A., Osinkolu, G. A., and Popoola, A. P. (2019). Microstructural and optical properties of Ni doped ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. *Materials Research Express*. 6,086455.
146. Azeez, H. H., Barzinjy, A. A., and Hamad, S. M. (2020). Structure, Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles: A Review. *Jordan Journal of Physics*, 13(2),123-135.
147. Wagner, R. S., Ellies, W. C., (1969). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4,89-90.

148. Ntep, J. M., Hassani, S. S., Lusson, A., Tromson-Carli, A., Ballutaud, D., Didier, G., and Triboulet, R. (1999). ZnO growth by chemical vapour transport. *Journal of Crystal Growth*, 207,30-34.
149. Bai, X. (2003). *Applied Physics Letters*,82(26), 4806.
150. Barman, B., Swami, S.K., and Dutta, V. (2021). Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature. *Materials Science in Semiconductor Procressing*, 129,105801.
151. Bahrulolum, H., Nooraei, S., Javanshir, N., Tarrahimofrad, H., Mirbagheri, V. S., Easton, A. J., and Ahmadian, G. (2021). Green synthesis of metal nanoparticles using microorganisms and their application in the agrifood sector. *Journal Nanobiotechnology*, 19(1),86.
152. Johnston, L., Wang, G., Hu, K., Qian, and C., Liu, G. (2021). Advances in Biosensors for Continuous Glucose Monitoring Towards Wearables. *Frontiers Bioengineering and Biotechnology*, 9,733810.
153. Yoo, E. H., Lee, S. Y. (2010). Glucose Biosensors: An Overview of Use in Clinical Practice. *Sensors*, 10(5),4558-4576.
154. Bruen, D., Delaney, C., Florea, L., and Diamond, D. (2017). Glucose Sensing for Diabetes Monitoring: Recent Developments. *Sensors*, 17(8),1866.
155. Sheehan, J. P. (2004). Fasting Hyperglycemia: Etiology, Diagnosis, and Treatment. *Diabetes Technology and Therapeutics*, 6(4),525-533.
156. Kharroubi, A., Darwish, H. M. (2015). *Diabetes mellitus: The epidemic of the century. World Journal Diabetes*, 6(6),850-867.
157. Tuomilehto, J., Lindström, J., Eriksson, J. G., Valle, T.T., Hämäläinen, H., and Ilanne-Parikka, P. (2001). Prevention of Type 2 Diabetes Mellitus by Changes in Lifestyle Among Subjects with Impaired Glucose Tolerance. *The New England Journal of Medicine*, 344(18),1343-1350.
158. Dunkley, A. J., Bodicoat, D. H., Greaves, C. J., Russell, C., Yates, T., and Davies, M. J. (2014). Diabetes Prevention in the Real World: Effectiveness of Pragmatic Lifestyle Interventions for the Prevention of Type 2 Diabetes and of the Impact of Adherence to Guideline Recommendations. *Diabetes Care*, 37(4),922-933.
159. Ceriello, A. (2005). Postprandial Hyperglycemia and Diabetes Complications. *Diabetes*, 54(1),1-7.
160. Bhandodkar, A. J., Wang, J. (2014). Non-invasive wearable electrochemical sensors: A review. *Trends Biotechnology*, 32(7),363-371.
161. Weibel, M. K., Bright, H. J. (1971). The glucose oxidase mechanism. Interpretation of the pH dependence. *Journal Biology and Chemistry*, 246(9),2734-2744.

162. Guilbault, G. G., Lubrano, G. J. (1973). An enzyme electrode for the amperometric determination of glucose. *Analytica Chimica Acta*, 64(3),439-455.
163. Müller, D., Rambo, C. R., Recouvreux, D., Porto, L. M., Barra, G. (2011). Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. *Synthetic Metals*, 161(1–2),106-111.
164. Clark, L. C., Jr. Lyons, C. (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of The New York Academy of Sciences*, 102,29-45.
165. Eggins, B. R. (1996). *Biosensors: An Introduction*, 1st ed., Wiley: New York,1996.
166. Updike, S. J., Hicks, G. P. (1967). The enzyme electrode. *Nature*, 214(5092), 986-988.
167. Updike, S. J. Hicks, G.P. (1967). Reagentless Substrate Analysis with Immobilized Enzymes. *Science*,158(3798),270-272.
168. Wang, J. (2008). Electrochemical Glucose Biosensors. *Chemical Reviews*, 108(2),814-825.
169. Liu, J., Wang, J. (2001). A novel improved design for the first-generation glucose biosensor. *Food Technology and Biotechnology* 39(1),55-58.
170. Cass, A .E. G., Davis, G., Francis, G. D., Hill, A.O., Aston, W. J., Higgins, I. J., Plotkin, E. V., Scott, L. D. L., and Turner, A. P. F. (1987). Ferrocene-Mediated Enzyme Electrode for Amperometric Determination of Glucose. *Analytical Chemistry*, 56(4),667-671.
171. Frew, J. E., Hill, H. A. O. (1987). Electrochemical biosensors. *Analytical Chemistry*, 59(15),933A-944A.
172. Shichiri, M., Yamasaki, Y., Kawamori, R., Hakui, N., and Abe, H. (1982). Wearable artificial endocrine pancreas with needle-type glucose sensor. *Lancet*, 2(8308), 1129-1131.
173. Chaubey, A., Malhotra, B.D. (2002). Mediated biosensors. *Biosensors Bioelectron*, 17(6-7),441-456.
174. Gregg, B .A., Heller, A. (1990). Cross-linked redox gels containing glucose oxidase for amperometric biosensor applications. *Analytical Chemistry*, 62(3),258-263.
175. Lin, Y., Yantasee, W., and Wang, J. (2005). Carbon nanotubes (CNTs) for the development of electrochemical biosensors. *Frontiers in Bioscience*, 10,492-505.
176. Riklln, A., Katz, E., Willner, L., Stocker, A., and Biickmann, A. F. (1995). Improving enzyme–electrode contacts by redox modification of cofactors. *Nature*, 376(6542),672-675.

177. Matthews, D. R., Holman, R. R., Bown, E., Steemson, J., Watson, A., Hughes, S., and Scott, D. (1987). Pensized digital 30-second blood glucose meter. *Lancet*, 1(8536),778-779.
178. Khan, G. F., Ohwa, M., and Wernet, W. (1996). Design of a stable charge transfer complex electrode for a third-generation amperometric glucose sensor. *Analytical Chemistry*, 68,2939-2945.
179. Palmisano, F., Zambonin, P. G., Centonze, D., and Quinto, M. (2002). A disposable, reagentless, third-generation glucose biosensor based on overoxidized poly (pyrrole)/tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane composite. *Analytical Chemistry*, 74(23),5913-5918.
180. Sarangi, S. N., Nozaki, S., and Sahu, S. N. (2015). ZnO Nanorod-Based Non-Enzymatic Optical Glucose Biosensor. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 11(6),988-996.
181. Wei, A., Sun, X. W., Wang, J. X., Lei, Y., Cai, X. P., Li, C. M., Dang, Z. L., and Huang, W. (2006). Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorod array Grown by hydrothermal decomposition. *Applied Physics Letters*, 89(12),123902-123904.
182. Wei, Y., Li, Y., Liu, X., Xian, Y., Shi, G., Jin, L. (2010). ZnO Nanorods/Au Hybrid Nanocomposites for Glucose Biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(1),275-278.
183. Fatemi, H., Khodadadi, A. A., Firooz, A. A., Mortazavi, Y. (2012). Apple-Biomorphic Synthesis of Porous ZnO Nanostructures for Glucose Direct Electrochemical Biosensor. *Current Applied Physics*, 12(4),1033-1038.
184. Soejima, T., Takada, K., Ito, S. (2013). Alkaline vapor oxidation synthesis and electrocatalytic activity toward glucose oxidation of CuO/ZnO composite nanoarrays. *Applied Surface Science*, 277,192-200.
185. SoYoon, S., Ramadoss, A., Saravanakumar, B., and Kim, S. J. (2014). Novel Cu/CuO/ZnO hybrid hierarchical nanostructures for non-enzymatic glucose sensor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 717-718.
186. Anusha, J. R., Kim, H. J., Fleming, A. T., Das, S. J., Yu, K. H., Kim, B. C., and Raj, C. J. (2014). Simple fabrication of ZnO/Pt/chitosan electrode for enzymatic glucose biosensor. *Sensors and Actuators B. Chemical*, 202,827-833.
187. Usha, S. P., Shrivastav, A. M., and Gupta, B. D. (2016). FO-SPR based dextrose sensor using Ag/ZnO nanorods/GOx for insulinoma detection. *Biosensors Bioelectron*, 85,986-995.
188. Ahmad, R., Ahn, M. S., and Hahn, Y. B. (2017). Fabrication of a non-enzymatic glucose sensor field-effect transistor based on vertically-oriented ZnO nanorods modified with Fe₂O₃. *Electrochemistry Communications*, 77,107-111.

189. Zong, X., Zhu, R. (2018). ZnO nanorod-based FET biosensor for continuous glucose monitoring. *Sensors and Actuators, B, Chemical*, 255,2448-2453.
190. Jung, D. U. J., Ahmad, R., Hahn, Y. B. (2018). *Journal Colloid Interface Science*, 512,21-28.
191. Ridhuan, N. S., Nor, N. M., Razak, K. A., Lockman, Z., and Zakaria, N. D. (2021). ITO electrode modified with Pt nanodendrites-decorated ZnO nanorods for enzymatic glucose sensor. *Journal Solid State Electrochemistry*, 25(3),1065-1072.
192. Awais, A., Arsalan, M., Qiao, X., Yahui, W., Sheng, Q., Yue, T., and He, Y. (2021). Facial synthesis of highly efficient non-enzymatic glucose sensor based on vertically aligned Au- ZnO NRs. *Journal Electroanal Chemistry*, 895,115424.
193. Zhou, F., Li, Y., Tang, Y., Gao, F., Jing, W., Du, Y., and Han, F. (2022). A novel flexible non-enzymatic electrochemical glucose sensor of excellent performance with ZnO nanorods modified on stainless steel wire sieve and stimulated via UV irradiation. *Ceramics International*, 48(10),14395-14405.
194. Downing, J., Ryan, M.P., and Mclachlan, M. (2013). Hydrothermal growth of ZnO nanorods: The role of KCl in controlling rod morphology. *Thin Solid Films*, 539,18-22.
195. Chae, K. W., Zhang, Q., Kim, J. S., Jeong, Y. H., and Cao, G. (2010). Lowtemperature solution growth of ZnO nanotube arrays. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1(1),128-134.
196. Ikizler, B., Peker, S. M. (2014). Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays. *Thin Solid Films*, 558,149-159.
197. Hargreaves, J. (2016). Some considerations related to the use of the scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure and Reactivity*, 2(1-4),33-37.
198. Ng, Z. N., Chan, K. Y., and Tohsophon, T. (2012). Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique. *Applied Surface Science*, 258(24),9604-9609.
199. Song, J., Lim, S. (2007). Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2),596-600.
200. Gu, P., Zhu, X., Yang, D. (2020). Vertically aligned ZnO nanorods arrays grown by chemical bath deposition for ultraviolet photodetectors with high response performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 815,152346.
201. Butt, Z., Aamir, M., Aziz, S., Akhtar, J., Afaq, A., Naseer, S., Wali, Q., Nadeem, M., and Jabeen, U. (2023). Green synthesis of Cu-Mn co-incorporated ZnO nanoparticles for antibacterial and photocatalytic applications. *Microscopy Research and Technique*, 86(9),1132-1143.

202. Bulut, F., Ozturk, Ö., Acar, S., Yildirim, G. (2022). Effect of Ni and Al doping on structural, optical, and CO₂ gas sensing properties of 1D ZnO nanorods produced by hydrothermal method. *Microscopy Research and Technique*, 85(4),1502-1517.
203. Cullity, B. D., Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd ed. Pearson Education Limited. 2014,1-641.
204. Mridha, S., Basak, D. (2007). Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films. *Materials Research Bulletin*, 42(5),875-882.
205. Sharma, M., Mehra, R. (2008). Effect of thickness on structural, electrical, optical and magnetic properties of Co and Al doped ZnO films deposited by sol-gel route. *Applied Surface Science*, 255(5),2527-2532.
206. Khan, Z. R., Zulfequar, M., Khan, M.S. (2010). Optical and structural properties of thermally evaporated cadmium sulphide thin films on silicon (1 0 0) wafers. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3),145-149.
207. Hwang, K., Lee, Y., Hwangbo, S. (2007). Growth, structure and optical properties of amorphous or nano-crystalline ZnO thin films prepared by prefiring-final annealing. *Journal of Ceramic Processing Research*, 8(5),305.
208. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (B)*,15(2),627-637.
209. Rajamanickam, S., Mohammad, S. M., and Hassan, Z. (2020). Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods Grown by hydrothermal method. *Colloid and Interface Science Communications*, 38,100312.
210. Morais, M., Marques, A. C., Ferreira, S. H., Pinheiro, T., Pimentel, A., Macedo, P., Martins, R., and Fortunato, E. (2022). Visible photoluminescent zinc oxide nanorods for label-free non-enzymatic glucose detection. *ACS Applied Nano Materials*, 5(3),4386-4396.
211. Aba, Z., Goktas, A., Kilic, A. (2024). Characterization of Zn_{1-x}LaxS thin films; compositional, surface, optical, and photoluminescence properties for possible optoelectronic and photocatalytic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 109(1),260-271.
212. Chen, Y., Liu, Y., Lu, S., Xu, C., Shao, C., Wang, C., Zhang, J., Lu, Y., Shen, D., and Fan, X. (2005). Optical properties of ZnO and ZnO: In nanorods assembled by sol-gel method. *The Journal of Chemical Physics*, 123(13),134701.
213. Chen, Y., Qiao, Q., Liu, Y., and Yang, G. (2009). Size-controlled synthesis and optical properties of small-sized ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(18),7497-7502.

214. Mikailzade, F., Türkan, H., Önal, F., Karatas, Ö., Kazan, S., Zarbali, M., Göktas, A., Tumbul, A. (2020). Structural, optical and magnetic characterization of nanorod-shaped polycrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ films synthesized using sol-gel technique. *Applied Physics A*, 126(10),768.
215. Kwak, C., Kim, B. H., Park, C. I., Park, S. H., Seo, S. Y., Kim, S.H., and Han, S. W. (2010). Microstructural properties at the interfaces of ZnO nanorods and ZnO homo-buffer layers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(2),912-918.
216. Lee, H. K., Kim, M. S., and Yu, J. S. (2011). Effect of AZO seed layer on electrochemical growth and optical properties of ZnO nanorod arrays on ITO glass. *Nanotechnology*, 22(44),445602.
217. Mai, H. H., Pham, V. T., Nguyen, V. T., Sai, C. D., Hoang, C. H., and Nguyen, T. B. (2017). Non-enzymatic fluorescent biosensor for glucose sensing based on ZnO nanorods. *Journal of Electronic Materials*, 46,3714-3719.
218. Chong, R., Li, J., Ma, Y., Zhang, B., Han, H., and Li, C. (2014). Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO_2 -based photocatalysts. *Journal of Catalysis*, 314,101-108.





Gazili olmak ayrıcalıktır